

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

**Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů**



**Hodnocení vlastností kompozitu s PP
matricí a celulózovým plnivem**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Martin Borůvka

2012

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program M2301 – Strojní inženýrství

Strojírenská technologie
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Hodnocení vlastností kompozitu s PP matricí a celulózovým plnivem

Evaluation of composite properties with PP matrix and cellulose filler

Martin Borůvka

KSP – TP –

Vedoucí diplomové práce: Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – TU v Liberci

Konzultant diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek – TU v Liberci

Ing. Martin Seidl – TU v Liberci

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	85
Počet tabulek	29
Počet příloh	03
Počet obrázků	68
Počet vzorců	05

Datum 25. 5. 2012

ANOTACE
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: M2301 – Strojní inženýrství

Student: Bc. Martin Borůvka

Téma práce: **Hodnocení vlastností kompozitu s PP matricí a celulózovým plnivem**

Evaluation of composite properties with PP matrix and cellulose filler

Číslo DP: KSP – TP –

Vedoucí DP: Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – TU v Liberci

Konzultant DP: Ing. Luboš Běhálek – TU v Liberci

Ing. Martin Seidl – TU v Liberci

Abstrakt:

Cílem diplomové práce bylo hodnocení vlastností kompozitu s polypropylenovou matricí a celulózovým plnivem. Hodnocení bylo provedeno vzhledem k rozdílnému procentuálnímu obsahu a rozměrům plniva. Dále pak vzhledem k typu použitého aditiva. Teoretická část se zabývá problematikou kompozitů plněných rostlinnými vlákny a jejich aplikací.

Abstract:

The aim of the thesis was evaluation of properties of composite with polypropylene matrix and cellulose filler. The evaluation was performed considering different percentage content and different size of filler. Further then according to the type of used additives. The theoretical part of the work deals with problems of composites reinforced by plant fibbers and their application.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 25. května 2012

.....
Martin Borůvka
Malecí 640
54901 Nové Město nad Metují

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeldovi za odbornou pomoc, věcné připomínky a velké množství podnětů při vypracování zvoleného tématu.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Běhálkovi a Ing. Martinu Seidlovi za jejich pomoc při experimentálním měření a poskytnutí potřebných informací.

Nakonec bych chtěl poděkovat svým rodičům a všem, kteří mě ve studiu podporovali a podporují.

Martin Borůvka



Obsah

1 ÚVOD	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1 Kompozity	13
2.1.1 Kompozity vyztužené vlákny	14
2.2 Rostlinná vlákna	16
2.3 Chemické složení, struktura a vlastnosti celulóзовých vláken	20
2.4 Možnosti úpravy mezifázového rozhraní	23
2.4.1 Fyzikální ošetření vláken	24
2.4.2 Chemické ošetření vláken	24
2.5 Aplikace kompozitů vyztužených přírodními vlákny	25
2.6 Metody zpracování kompozitů vyztužených přírodními vlákny	29
2.6.1 Granulace vytlačováním	31
2.6.3 Vstřikování kompozitů s přírodními vlákny	32
2.6.3.1 Termoplasty	33
2.6.3.1 Proces vstřikování termoplastů	33
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
3.1 Složení kompozitu	36
3.1.1 Matrice	36
3.1.2 Plnivo	37
3.1.3 Aditiva	39
3.2 Výroba zkušebních těles	40
3.2.1 Příprava granulátu	40
3.2.2 Příprava granulátu před vstřikováním	42
3.2.3 Zhotovení zkušebních těles vstřikováním	42
3.4 Metodika hodnocení vlastností kompozitu	45
3.4.1 Měření objemového (MVR) indexu toku taveniny	46
3.4.2 Měření tvrdosti dle Shore D	48
3.4.3 Měření vrubové houževnatosti metodou Charpy	50
3.4.4 Měření ohybových vlastností	53
3.4.5 Měření hustoty	55
3.4.6 Měření tahových vlastností	56
3.4.7 DSC analýza	59
3.4.8 Měření teploty průhybu při zatížení (HDT)	62



4 VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	64
4.1 Vyhodnocení objemového (MVR) indexu toku taveniny	64
4.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Shore D	66
4.3 Vyhodnocení vrubové houževnatosti metodou Charpy	67
4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností	70
4.5 Vyhodnocení hustoty	72
4.8 Vyhodnocení tahových vlastností	74
4.6 Vyhodnocení DSC	77
4.7 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení (HDT)	80
5 ZÁVĚR.....	82
Seznam použité literatury.....	83
Seznam příloh	85

Seznam použitých zkratek a symbolů

CO ₂		Oxid uhličitý
MFA		Mikrofibrilární úhel (microfibrillar angle)
C		Uhlík
H		Vodík
O ₂		Kyslík
OH		Hydroxilová skupina
EU		Evropská unie
PE		Polyethylen
PP		Polypropylen
PS		Polystyren
PVC		Polyvinylchlorid
PLA		Kyselina polymléčná (polylactil acid)
PHA		Polyhydroxyalkanoát
P		Tlak [Pa]
v		Měrný objem [cm ³ ·g ⁻¹]
T		Teplota [°C]
p-v-T		Tlak–měrný objem–teplota (diagram p-v-T)
CV		Celulózová vlákna
SEM		Scanning electron microscopy
MA		Maleinanhydridu
g		Graftování
ČSN		Česká státní norma
EN		Evropský výbor pro normalizaci
ISO		Mezinárodní organizace pro normalizaci
F		Fusabond
S		Struktol
C		Celulóza
V		Vlákna
\bar{x}		Střední hodnota výběru
x_i		Dílčí hodnota i-tého prvku výběru
n		Počet prvků výběru
MVR	[cm ³ /10 min]	Objemový index toku taveniny
a_{cA}	[kJ/m ²]	Vrubová houževnatost Charpy
h	[mm]	Tloušťka zkušebního tělesa
b_A	[mm]	Šířka zkušebního tělesa pod vrubem typu A
E_C	[J]	Energie spotřebovaná při přerážení zkušebního tělesa
EF	[MPa]	Modul pružnosti v ohybu
$\varepsilon_{0,25}$		Hodnota deformace 0,25%,
$\varepsilon_{0,05}$		Hodnota deformace 0,05%,
$\sigma_{0,25}$	[MPa]	Hodnota napětí při deformaci $\varepsilon_{0,25}$

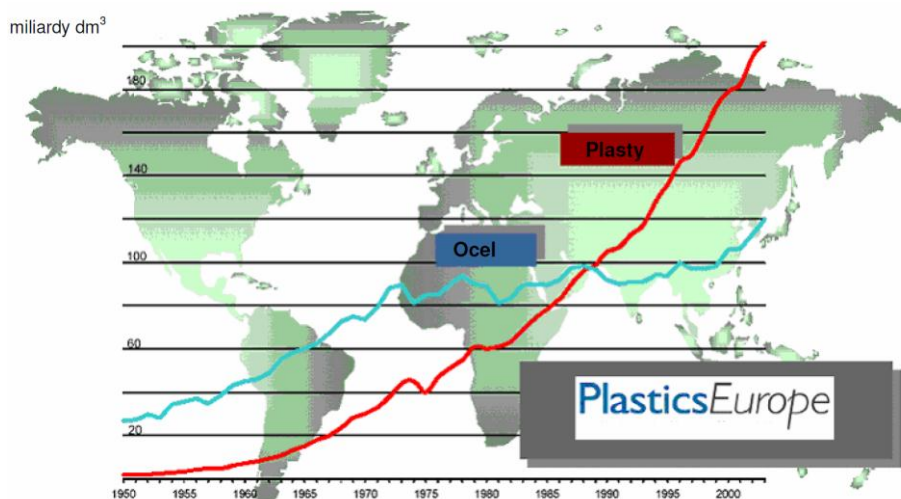


$\sigma_{0,05}$	[MPa]	Hodnota napětí při deformaci $\epsilon_{0,05}$
σ_{fM}	[MPa]	Mez pevnosti v ohybu
ρ		Hustota [kg.m ⁻³]
m_{vz}	[g]	Hmotnost zkušebního vzorku na vzduchu
$m_{vz, ik}$	[g]	Nekorigovaná hmotnost zkušebního vzorku v imerzní kapalině
ρ_{ik}	[g.cm ⁻³]	hustota imerzní kapaliny
ϵ_M	[%]	poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu
ϵ_y	[%]	Poměrné prodloužení na mezi kluzu v tahu
ϵ_B	[%]	Poměrné prodloužení při přetržení
σ_B	[MPa]	Napětí v tahu při přetržení
σ_M	[MPa]	Mez pevnosti v tahu
σ_y	[MPa]	Mez kluzu v tahu
DSC		Diferenční skenovací kalorimetrie
T_m	[°C]	Teplota tání
T_c	[°C]	Teplota krystalizace
ΔH_m	[Jg ⁻¹]	Entalpie tání
ΔH_c	[Jg ⁻¹]	Entalpie krystalizace
HDT		Heat deflection temperature
T_{ff}	[°C]	Teplota průhybu při zatížení

1 ÚVOD

Základní kámen civilizace byl položen ve věku neolitické revoluce. Zemědělský experiment té doby ohlašoval zlomový okamžik v historii lidstva a zásadním způsobem proměnil vztah člověka k přírodnímu prostředí a následně k sobě samému. Doba bronzová a železná jsou pak epochy vývoje lidské civilizace pojmenované po materiálech, které významně posunuly vývoj společnosti kupředu [1].

Kolem roku 1990 předčila výroba plastů výrobu oceli (viz. obr. 1.1) a v současnosti představují polymerní materiály dle objemu výroby a spotřeby, největší segment ze všech technických materiálů. Na počátku 21. století bychom tak dle mnohých odborníků mohli konstatovat, že se jedná o století plastů. Z počátku byly plasty používány na nenáročné aplikace a cestu k pokročilým technickým aplikacím si našly až s vývojem lidských znalostí v příslušných technických a vědeckých oborech. V dnešní době dosáhly polymerní materiály takového vývojového stupně, že nejenže nahrazují tradiční materiály jako je ocel, dřevo či sklo, ale svými vlastnostmi je dokonce předčí. Jedná se o dynamicky se rozvíjející obor s největším množstvím inovací, pokroků a novinek vzhledem k ostatním technickým materiálům [2].



Obr. 1.1 Porovnání celosvětového vývoje spotřeby plastů a oceli [3]

Pokud budeme hovořit o strojírenství, pak vývoj aplikací celosvětově táhne automobilový průmysl, který vytváří neustálý tlak na zlepšování užitečných vlastností polymerů a polymerních kompozitů. V posledních letech se zájem zpracovatelů



polymerních materiálů obrací na použití přírodních materiálů, které jsou z environmentálního a ekonomického hlediska předmětem jejich rostoucího zájmu [2, 4].

V současnosti je možné využití přírodních materiálů nejen jako matric kompozitů (biopolymery), ale i jako vláknitých výztuží nahrazujících syntetická vlákna. Rostoucí zájem o přírodní vlákna je dán především jejich příznivými mechanickými vlastnostmi, nízkou hustotou, biodegradabilitou ke konci jejich životního cyklu a nízkými výrobními náklady. Tyto náklady vyplývají především z vysokého výnosu vláknitých rostlin a relativně levné práce v zemích, kde mohou být tyto rostliny sklizeny několikrát ročně. Z výše uvedených faktorů vyplývá, že cena získání přírodních vláken je třikrát nižší než u skleněných vláken, čtyřikrát nižší než aramidových vláken a pětikrát nižší než cena uhlíkových vláken. S nízkou cenou a snadnou dostupností různých přírodních vláken, pak mohou sloužit jako levný a ekologický doplněk k vyztužujícím vláknům používaným doposud v kompozitních materiálech [5].

Požadavky na nové materiály budou stimulovat ekonomický růst těchto zemí i celého světa. Většina globálních zpráv předpovídá vývoj pokročilých kompozitních technologií, zvláště těch založených na polymerech s různou vláknitou výztuží. Při srovnání s ostatními tradičními materiály (kov, dřevo, kámen a sklo) tak budou polymerní materiály nadále převládat.

Rozvoj produkce kompozitních materiálů s lignocelulózní výplní bude určen především problémy spojenými s ochranou životního prostředí. Zejména s riziky hromadění odpadů z plastických materiálů. Za účelem zabránit těmto rizikům budou kompozitní materiály obsahovat přírodní vyztužující součásti rostlinného původu a biologicky odbouratelné polymery získané z obnovitelných surovin. Tyto materiály, někdy nazývané "zelené" kompozity vyhovují požadavkům biodegradability (biologické odbouratelnosti), poté co se použijí tak, aby nebyly škodlivé pro životní prostředí. Zelené kompozity mohou být použity efektivně v mnoha aplikacích s krátkými životními cykly či u produktů určených k jednorázovému či krátkodobému použití. Biodegradovatelné matrice jsou například z polysacharidů (škrob, celulóza, chitin), proteinů (kasein, bílkovina, fibrogen, hedvábí) nebo polyesterů (polyhydroxyalkanoáty).

Pro vytvoření vysoce pevnostních zelených kompozitů se používá například spřádání celulóзовých vláken pomocí tekutých krystalů. Využívá se zde rozložitelnosti celulózy pomocí kyseliny fosforečné. Metoda je obdobná jako u přípravy aramidových vláken jako je Kevlar, tedy zvlákňování přes trysku (elektrospinning). Výsledkem je materiál s vlastnostmi tekutého krystalu s řetězci celulózy orientovanými ve směru vlákna. Mez pevnosti těchto vláken byla naměřena v rozsahu 1700 MPa, což je zdaleka nejvyšší síla dosažená u vláken na bázi celulózy [6].

Snížení ceny extrakce vláken, redukce hmotnosti kompozitu díky podílu rostlinných vláken a zlepšení ekologického dopadu těchto kompozitů díky biodegradaci jsou všechno rozhodující faktory ve vývoji aplikací kompozitů obsahujících přírodní rostlinná plniva. Zemědělská produkce přírodních rostlinných vláken je účinná a ekologická, předchází erozi půdy a může být provedena i v znečištěných postindustriálních oblastech.

Na výrobu 1 kg syntetického polymeru jsou zapotřebí přibližně 2 kg ropy. Při tomto procesu se za každý 1 kg spálené ropy uvolní do atmosféry přibližně 3 kg CO₂. Ekologický aspekt rostlinných vláken tak zahrnuje také spotřebu CO₂ během růstu biomasy. Literatura [6] uvádí, že kultivace 1 hektaru konopí v průběhu vegetačního období rostlin spotřebuje asi 2,5 kg atmosférického CO₂. Z výše uvedeného vyplývá, že vláknité materiály jsou ekologické v každém stadiu zpracování, od kultivace, zpracování až po likvidaci odpadu [5, 6].

Cílem této práce bylo hodnocení vlastností kompozitu s polypropylenovou maticí a celulóзовým plnivem. Hodnocen byl vliv aditiv na vlastnosti kompozitu s 10, 20 a 30 % obsahem α - celulóзовých vláken. Dále byly porovnávány vlastnosti kompozitu vzhledem k rozdílným rozměrům celulóзовých vláken.

Teoretická část se zabývá problematikou rostlinnými vlákny plněných kompozitů a jejich aplikací, strukturou a vlastnostmi celulóзовých vláken, metodikou přípravy a vstřikováním kompozitů s rostlinným plnivem.

Experimentální část zahrnuje přípravu granulátu, výrobu zkušebních těles a laboratorní měření jednotlivých metod vybraných pro hodnocení kompozitu.

Diplomová práce vznikla v rámci řešení projektu studentské grantové soutěže 2822.



2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozity

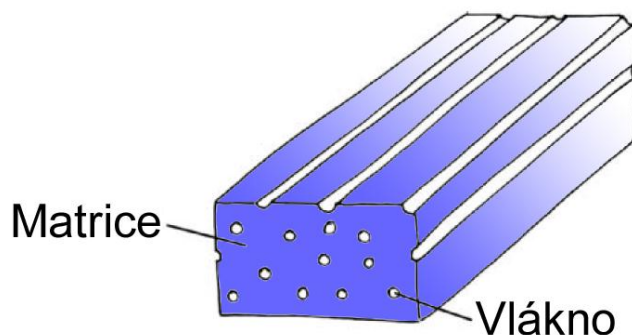
Materiály v rostlinné a živočišné říši jsou výhradně založeny na kompozitním principu. S čistými homogenními látkami se v přírodě setkáváme velice zřídka. Tyto přírodní kompozity byly vytvořeny pro určitý cíl, určité namáhání a požadovanou funkci, s důmyslně vytvořenou strukturou. Dříve vedla cesta k lepším materiálům skrz hledání mezi existujícími materiály, ale postupem času se člověk snažil zlepšit vlastnosti těch stávajících. V poslední době se po vzoru přírodních materiálů snažíme nalézt vhodnou kombinaci materiálů, díky jejichž spojení by vznikl kompozitní systém požadovaných vlastností. Každá složka kompozitu ovlivňuje výsledné vlastnosti systému nejen jejich charakteristickými vlastnostmi, ale i jejich vzájemnou interakcí a přináší jak dobré, tak špatné vlastnosti. Vzájemná interakce složek, fází a struktur tak hraje hlavní roli v určování výjimečných vlastností kompozitů, kterých samostatné složky nikdy nemohou dosáhnout. U navrhovaných dílů je požadováno potlačení nevýhodných vlastností složek oproti těm výhodným. Nevhodné vlastnosti jedné složky by tak měli ideálně zakrýt přednosti složky druhé.

Kompozit je definován jako materiál vytvořený nebo složený ze dvou a více odlišných částí. Teoreticky by tak mohl být jakýkoliv materiál obsahující více než jednu složku označován jako kompozitní. Rozdíl, kterým se odlišuje kompozitní materiál od klasické heterogenní směsi je v tzv. synergickém efektu. Ten udává, že vhodnou kombinací materiálů získáme nové nebo odlišné vlastnosti, než mají materiály samotné a dále pak lepší vlastnosti, než je jen součet vlastností, ze kterých se materiál skládá. Udává tak charakteristiku, která odlišuje kompozity od ostatních materiálů.

Kompozity nejsou a nikdy nebudou univerzální materiálem, jsou navrhovány výhradně pro určité použití. Oproti klasickým homogenním materiálům jsou ekonomicky a energeticky výhodnější. Pevná, tuhá a většinou nespojitá složka se nazývá výztuž. Složka reprezentující funkci pojiva se nazývá matrice [7].

2.1.1 Kompozity vyztužené vlákny

Vláknové kompozity patří do podskupiny kompozitních materiálů, u kterých jsou vyztužující složkou vlákna. Vláknem je chápáno jako dostatečně dlouhý a tenký útvar, u kterého převládá jeden rozměr. Vyztužující vlákna zvyšují hodnoty mechanických vlastností (pevnost v tahu a tlaku, Youngův modul pružnosti) a ovlivňují fyzikální vlastnosti (tepelnou roztažnost). Působí-li na kompozitní materiál vyztužený vlákny rostoucí zatížení, začne se nejdříve elasticky nebo plasticky přetvářet matrice (nižší modul pružnosti) a následně jsou nucena převzít zatížení vlákna. Ve skutečnosti se však deformace matrice neprojeví, neboť je kompenzována vyšší pevností vláken. Ty jsou schopna přenést daleko větší zatížení než matrice při porušení. Matrice nejen přenáší zatížení na vlákna, ale musí zajišťovat také odolnost kompozitu vůči vlivům okolního prostředí. Chrání tak vlákna proti oxidaci, korozi a mechanickému poškození. Dále se musí snadno deformovat pod působícím zatížením a především musí zabráňovat rozvoji trhlin. Rozhraní mezi matricí a vláknem pak musí trvale přenášet zatížení z matrice na vlákna [7, 8].

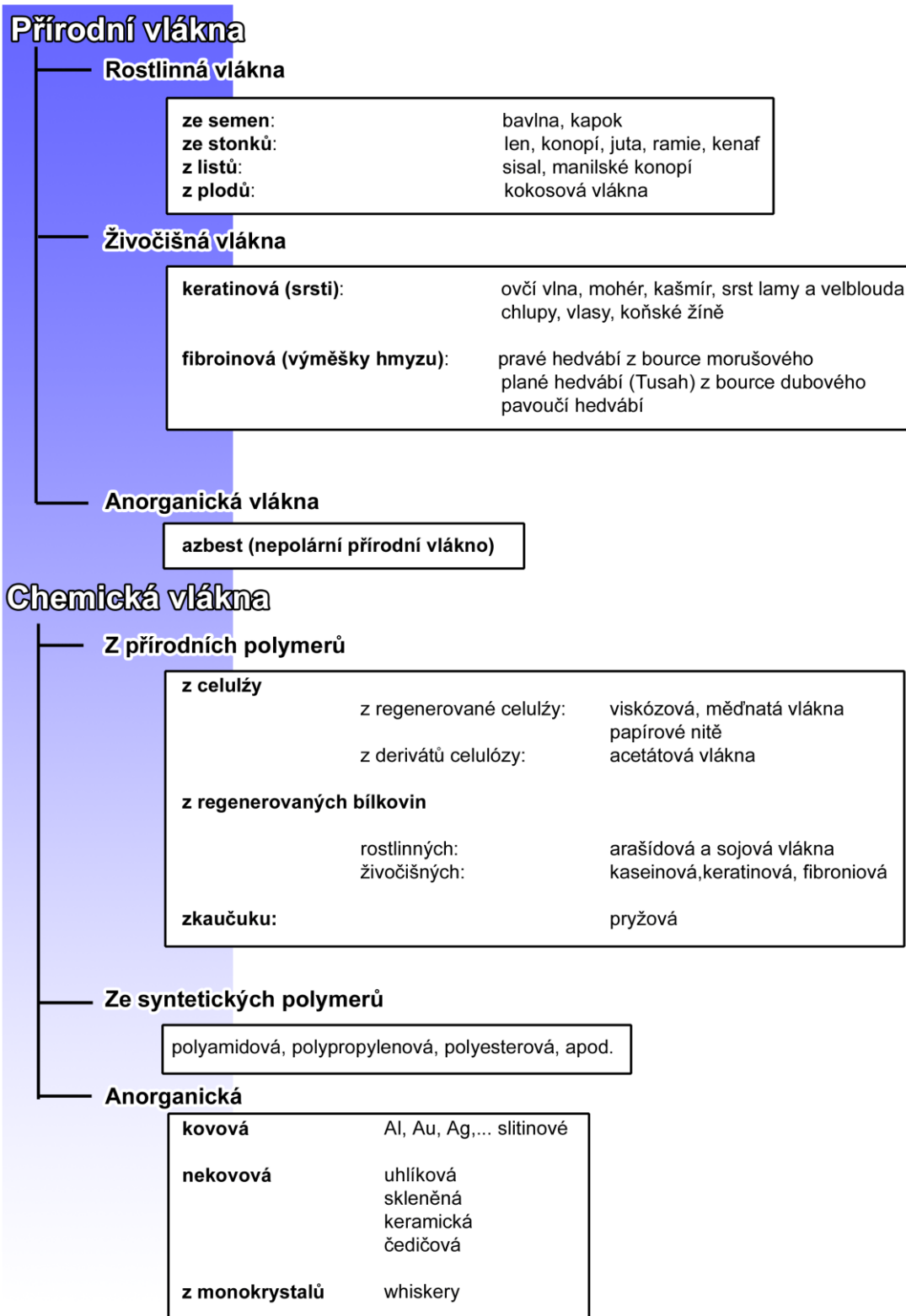


Obr. 2.1 Princip vlákny vyztuženého kompozitu [9]

Synergie pevných a tuhých vláken s poddajnou matricí umožňuje konstruovat kompozity s vysokou pevností, tuhostí a houževnatostí. Tyto kompozity přesahují vše, čeho bylo dříve dosaženo úpravou tradičních materiálů, a proto jim je věnována taková pozornost. Udávají směr vývoje techniky ve všech vědeckých oborech, zejména pak v leteckém, kosmickém a automobilovém průmyslu.

Mezi nejpoužívanější vlákna, která se používají, jako vyztužující prvky polymerních matrice patří skelná a uhlíková vlákna. V posledních letech se vědci zabývají otázkou možnosti nahrazení těchto vláken přírodními materiály.

Přírodní vlákna lze rozdělit podle jejich původu buď na rostlinná, živočišná nebo minerální [9, 10]. Vzhledem k zadání diplomové práce se budeme podrobněji zabývat pouze rostlinnými vlákny.



Obr. 2.2 Základní rozdělení přírodních vláken [10]

2.2 Rostlinná vlákna

Rostlinná vlákna můžeme dělit podle různých hledisek. Nejčastěji se však rozděluje na vlákna: *lýková* (viz. tab. 2.2): konopí, juta, len, ramie, kenaf; *listová*: manilské konopí, sisal; *ze semen*: bavlna, kapok; *plodů*: kokos. Jedná se vlastně o kompozitní materiál navržený samotnou přírodou. Rostlinná vlákna jsou vyztužena spirálovitě vinutými mikrofibrilami celulózy, které jsou spojeny amorfni ligninovou maticí. Lignin udržuje vodu ve vláknech, působí jako ochrana proti biologickému napadení rostliny a jako výztuha, která dodává stonku jeho resistenci proti gravitačním silám a větru. Hemicelulóza obsažená v přírodních vláknech působí jako kompatibilizér mezi celulózą a ligninem. Většina rostlinných vláken je složena z celulózy, hemicelulózy, ligninu, vosků a různých vodou rozpustných sloučenin. Největší podíl má celulóza, hemicelulóza a lignin (viz. tab. 2.1).


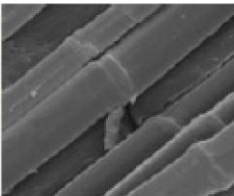
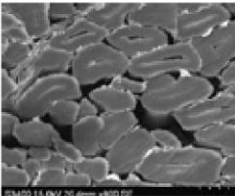

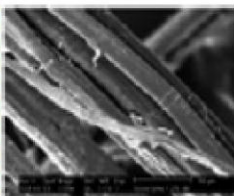
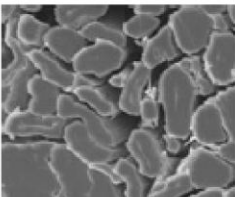

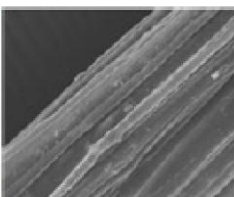
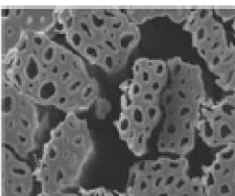

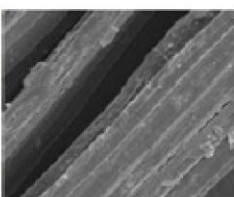
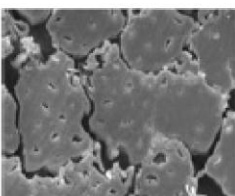

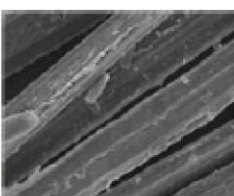


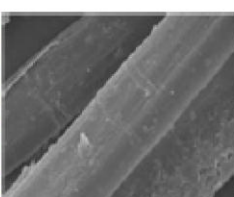
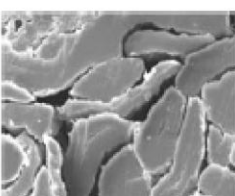

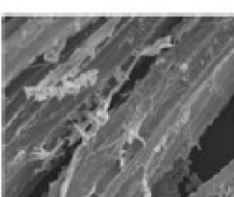
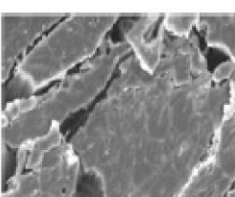
Tab. 2.1: Chemické složení, obsah vlhkosti a mikrofibrilární úhel rostlinných vláken[11]

Vlákno	Celulóza (hmot. %)	Hemicelulóza (hmot. %)	Lignin (hmot. %)	Pectin (hmot. %)	Obsah vlhkosti (hmot. %)	Vosky (hmot. %)	Mikrofibrilární úhel (°)
Len	71	18.6–20.6	2.2	2.3	8–12	1.7	5–10
Konopí	70–74	17.9–22.4	3.7–5.7	0.9	6.2–12	0.8	2–6.2
Juta	61–71.5	13.6–20.4	12–13	0.2	12.5–13.7	0.5	8
Kenaf	45–57	21.5	8–13	3–5			
Ramie	8.6–76.2	13.1–16.7	0.6–0.7	1.9	7.5–17	0.3	7.5
Kopřiva	86				11–17		
Sisal	66–78	10–14	10–14	10	10–22	2	10–22
Henequén	7.6	4–8	13.1				
Ananas	70–82		5–12.7		11.8		14
Banán	63–64	10	5		10–12		
Abaca	56–63		12–13	1	5–10		
Palma olejná	65		19				42
Palma olejná mesokarp	60		11				46
Bavlna	85–90	5.7		0–1	7.85–8.5	0.6	—
Kokos	32–43	0.15–0.25	40–45	3–4	8		30–49
Sláma obilná	38–45	15–31	12–20	8			

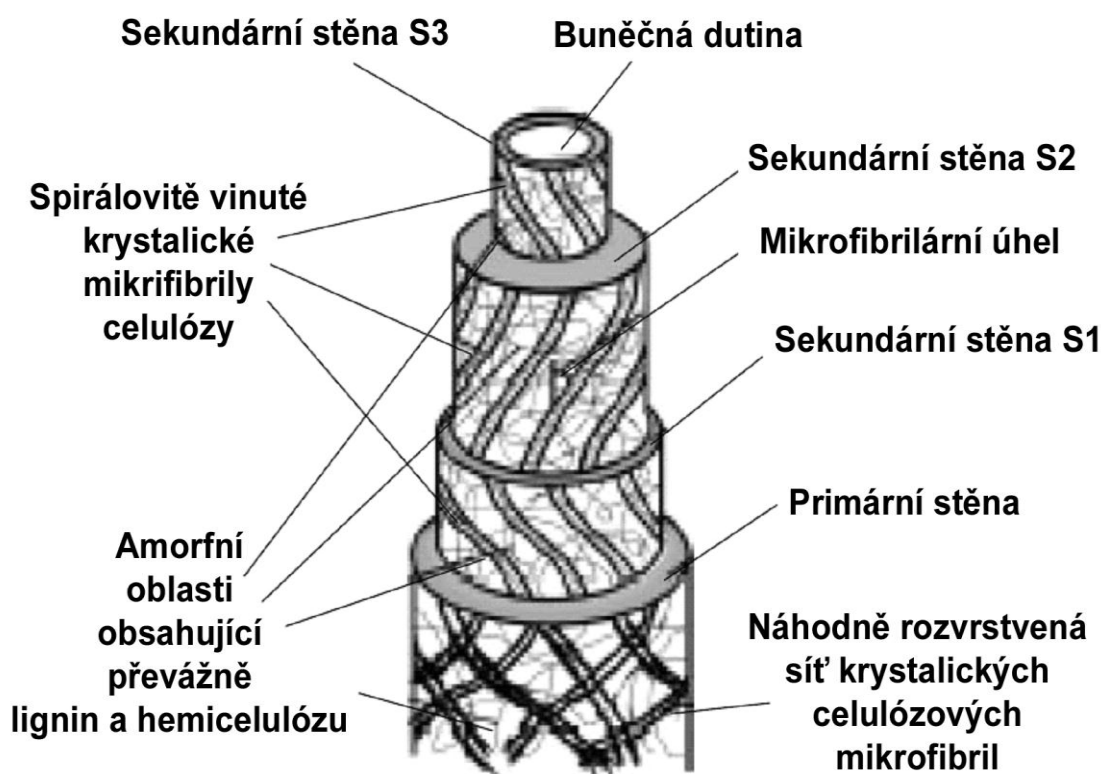
Pevnost v tahu přírodních vláken závisí na zkušební délce vzorku a hraje hlavní roli pro efektivní vyztužení polymeru. Zkoušením lněných vláken bylo prokázáno, že jejich pevnost v tahu významně závisí na jejich délce. Oproti tomu například u ananasových vláken na jejich délce příliš nezáleží. Vlastnosti jako je

hustota, měrný elektrický odpor, pevnost v tahu a modul pružnosti souvisí s vnitřní strukturou a chemickým složením vláken [6, 11].

Tab. 2.2: Lýková vlákna [12]

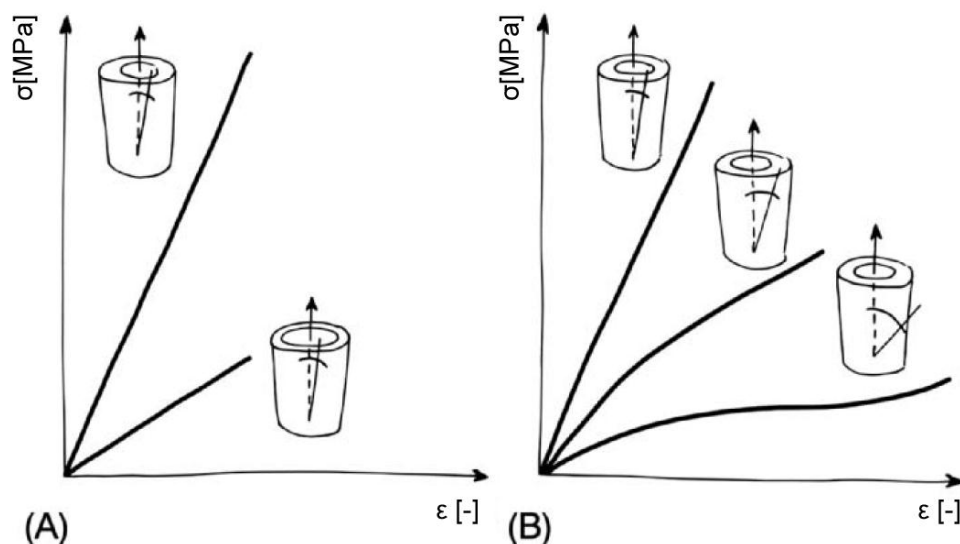
Vlákno	Botanický název	Rostlina	Podélný pohled na vlákna	Řez vlákny
Len	<i>Linum usitaissimum</i>			
Konopí	<i>Cannabis sativa</i>			
Kenaf	<i>Hibicus cannabinus</i>			
Juta	<i>Corchorus capsularis</i>			
Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>			
Kopřiva	<i>Utrica dioca L.</i>			
Isora	<i>Helicteres isora</i>			

Rostlinná vlákna jsou svazky podlouhlých silnostěnných odumřelých rostlinných buněk. Elementární vlákno je pak vlastně rostlinná buňka s typickou délkou od 1 až po 50 mm a průměrem okolo 10 - 50 μm . Buněčné stěny obklopují centrální buněčnou dutinu, rostlinné vlákno je tak vlastně něco jako mikroskopická trubička. Vlákna obsahují různě rozvrstvené mikrostruktury (viz. obr. 2.3). Buněčná stěna ve vláknech není homogenní. Je tvořena komplexní rozvrstvenou strukturou složenou z tenké primární buněčné stěny, která vzniká už během buněčného růstu a která obklopuje sekundární buněčné stěny. Sekundární buněčná stěna je tvořena třemi vrstvami (S1-vnější vrstva, S2-střední vrstva a S3-vnitřní vrstva) a z toho nejtlustší prostřední vrstva (80% celkové tloušťky) určuje mechanické vlastnosti vlákna. Tato vrstva je tvořena spirálovitě vinutými mikrofibrilami složenými z dlouhých řetězců molekul celulózy [6, 11].



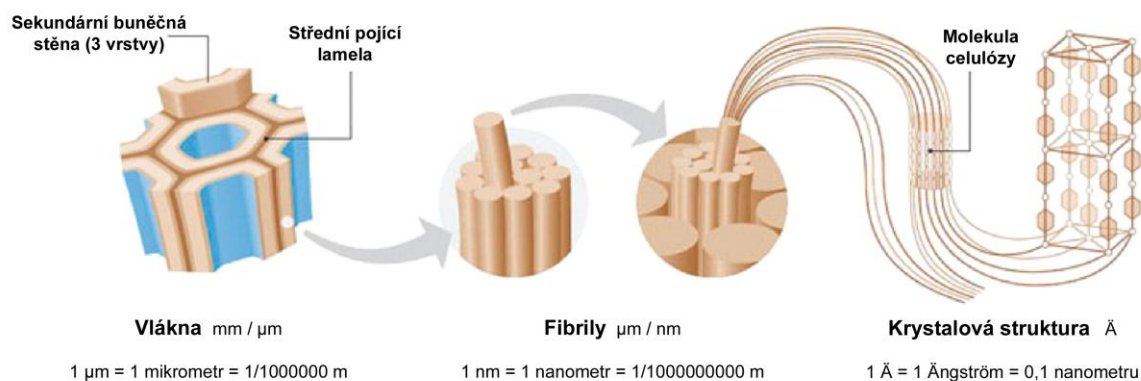
Obr. 2.3 Struktura elementárního rostlinného vlákna (buňky) [11]

Úhel mezi centrální osou vlákna a mikrofibrilou je nazváný mikrofibrilární úhel (MFA). Jeho hodnota se s každým vláknem různí (viz. tab 2.1.). Síla vlákna se zvyšuje se stoupajícím obsahem celulózy a klesajícím úhlem spirálově se vinutých mikrofibril vzhledem k ose vlákna (viz. obr. 2.4).



Obr. 2.4 Schématické znázornění tahových křivek pro (A) vysoko a nízko hustotní vlákna s konstantním mikrofibrilárním úhlem (MFA) a pro (B) vlákna s různými mikrofibrilárními úhly [9]

Mikrofibrily (viz. obr. 2.5) mají typicky průměr okolo 10–30 nm a jsou tvořeny z 30–100 molekul celulózy tvořícími prodloužený řetězec, který poskytuje mechanickou pevnost vláknu. [9, 11, 12].



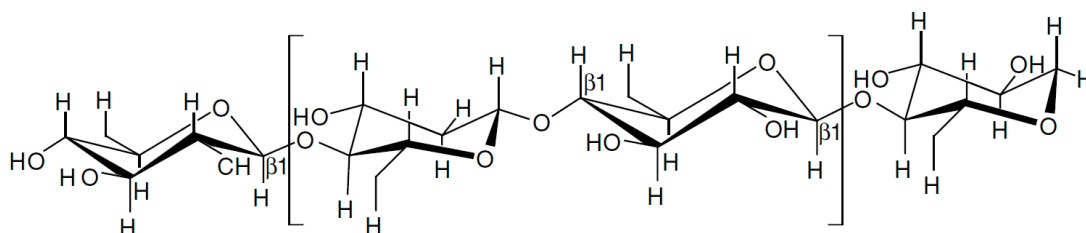
Obr. 2.5 Uspořádání mikrofibril a celulózy v buněčné stěně rostlin [12]

2.3 Chemické složení, struktura a vlastnosti celulóзовých vláken

Celulóзовá vlákna jsou využívána jako potenciální výztužný materiály kvůli mnoha výhodám. Jsou hojně dostupná, mají nízkou hustotu, jsou biologicky odbouratelná, levná, obnovitelná, vykazují nízkou abrazi, mají dobré mechanické vlastnosti a to se stále bavíme o odpadní biomase. Mají samozřejmě také nevýhody. Jsou navlhavé, kvalita vláken není vždy stejná, mají nízkou tepelnou stabilitu a kompatibilitu s hydrofobní polymerní maticí.

Celulóza je nejhojnější formou biomasy vyskytující se na zemském povrchu a nalézá aplikace v mnoha sférách moderního průmyslu. Existence celulózy jako stavebního prvku rostlinných buněčných stěn byla jako první rozpoznána Anselmem Payenem v roce 1838. Buněčná stěna je funkční strukturou všech rostlin. Téměř v čisté formě se celulóza vyskytuje ve vláknech bavlny. Ve dřevě, listech a stoncích rostlin se vyskytuje v kombinaci s jinými materiály, jako je lignin a hemicelulóza. Ačkoli se jedná výhradně o rostlinný materiál, dokáží ho produkovat i některé bakterie (*Acetobacter xylinum*) [6, 11].

Celulóza (α - celulóza) tvoří hlavní složkou většiny rostlinných vláken. Je to přírodní lineární makromolekula složená z opakujících se složek D-anhydrid glukózy ($C_6H_{11}O_5$) spojených pomocí β -1,4-glykosidických vazeb se stupněm polymerace okolo 10 000. Každá opakující se jednotka obsahuje tři hydroxilové skupiny. Tyto hydroxilové skupiny a jejich schopnost vytvářet vodíkové můstky hrají hlavní roli při řízení krystalizace a určují také fyzikální vlastnosti těchto materiálů.



Obr. 2.6 Struktura celulózy [11]

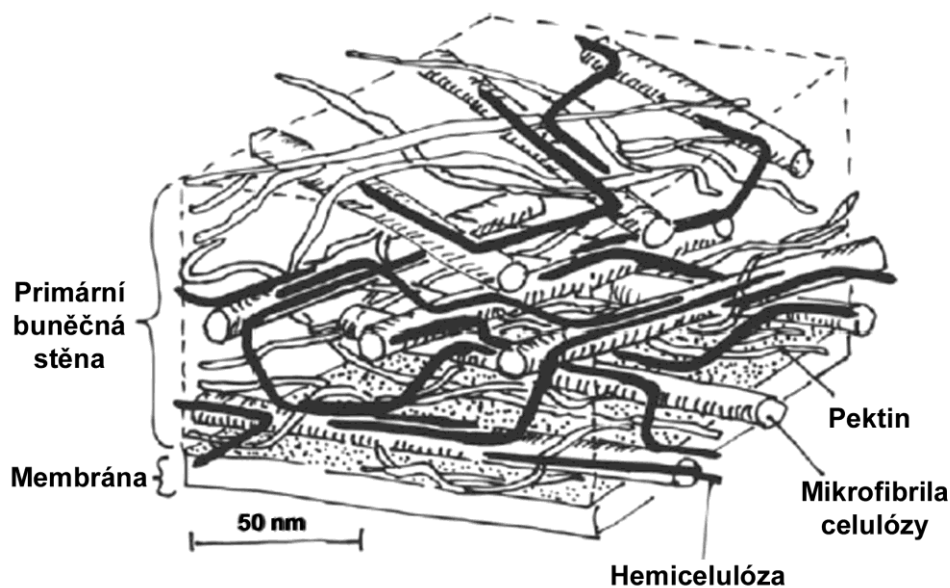
Celulóza je polysacharid s jedinečnou a přitom jednoduchou strukturou. Je to polydisperzní, lineární a syndiotaktický polymer, který vytváří tenké a tuhé, vysoce krystalické mikrofibrily.

Tyto mikrofibrily jsou nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech (odolává silným zásadám). Naopak neodolává kyselinám a při hydrolýze se štěpí na kratší řetězce (až na monomery).

Hemicelulóza je polysacharid složený z kombinace pěti až šesti uhlíkových atomů sacharidů. Polymerní řetězce jsou mnohem kratší (stupeň polymerace od 50 do 300) a rozvětvené, boční řetězce tak určují nekystalickou povahu hemicelulózy. Hemicelulóza slouží jako podpůrná matrice mikrofibril celulózy. Je vysoce hydrofilní, rozpustná v zásadách (alkáliích) a snadno rozložitelná pomocí kyselin.

Lignin udržuje vodu ve vláknech, působí jako ochrana proti biologickému napadení rostliny a jako výztuha, která dodává stonku jeho tuhost a resistenci proti gravitačním silám a větru. Je považován za komplexní, trojrozměrný kopolymer alifatických a aromatických sloučenin s vysokou molekulární hmotností. Vyznačuje se vysokým obsahem uhlíku a nízkým obsahem vodíku. Obsahuje hydroxylové, metoxylové a carbonylové skupiny. V přírodě je lignin amorfni a hydrofobní. Jedná se o termoplastický polymer vyznačující se teplotou skelného přechodu okolo 90°C a teplotou tání okolo 170°C. Odolává hydrolýze kyselinami, je rozpustný v horkých zásaditých roztocích a rychle oxiduje [6, 9, 11].

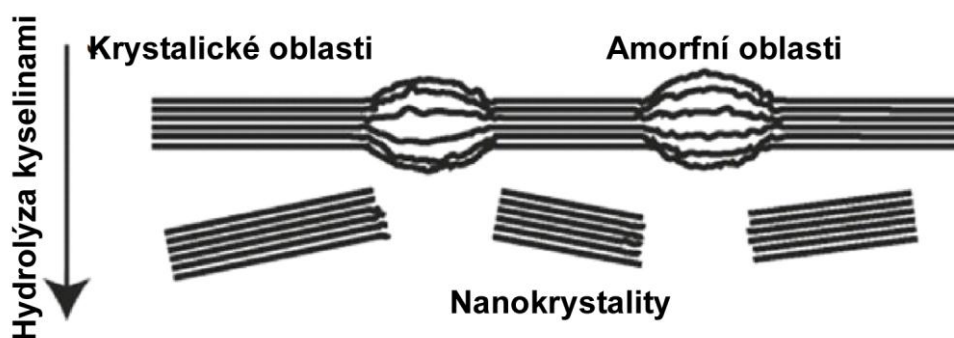
Amorfni fáze matrice v buněčné stěně je velice komplexní a sestává se hemicelulózy, ligninu a v některých případech pektinu. Molekuly hemicelulózy jsou spojeny k celulóze pomocí vodíkových můstků a působí jako stmelující prvek mezi mikrofibrilami celulózy. Tvoří tak celulóзовou/hemicelulóзовou síť (viz. obr. 2.7), která je považovaná za hlavní konstrukční prvek buněk rostlinného vlákna. Hydrofobní ligninová síť ovlivňuje vlastnosti této sítě jako propojující činitel, který zvyšuje tuhost celulóзовého/hemicelulózního kompozitu. Složení buněčných stěn se liší poměrem mezi celulóзou, ligninovo/hemicelulóзовou matricí a v orientaci celulóзовých mikrofibril [9].



Obr. 2.7 Schématické uspořádání primární buněčné stěny rostlin [9]

Vlastnosti celulózových vláken jsou ovlivněné mnoha faktory, jako je například různorodost rostlin, klimatické podmínky, čas sklizně, zralost rostliny, stupně máčení, způsob odkorňování a získání vláken, modifikace vláken a technologie zpracování. K tomu, abychom porozuměli vlastnostem přírodními vlákny vyztužených kompozitů, je nezbytné znát mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti přírodních vláken.

Celulosové mikrofibrily mají jak amorfni, tak krystalické oblasti (viz. obr. 2.8), kde ty krystalické značně převládají a nazývají se krystality. Stupeň krystalinity závisí na původu materiálu. Bavlna, len, ramie a sisal mají vysoký stupeň krystalinity (65-70%), zatímco krystalinita regenerované celulózy je pouze 35-40% [12].

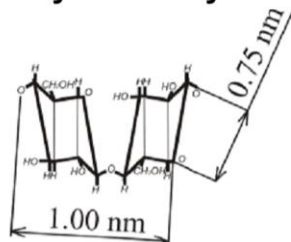


Obr. 2.8 Hydrolýza kyselinami odděluje neuspořádané (amorfní) oblasti a izoluje celulózové nanokrystality [12]

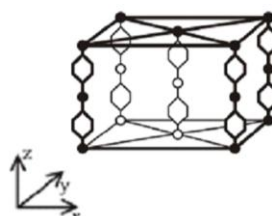
Progresivní eliminací méně orientovaných částí získáváme vlákna se zvyšujícím se stupněm krystalinity (až 100%), což vede až k whiskerům. Celulózová vlákna s modulem pružnosti až 40 GPa mohou být získána ze dřeva pomocí metody chemického rozvlákňování. Tyto vlákna pak mohou být dále rozložena hydrolýzou a následným rozmělněním na mikrofibrily s modulem pružností až 70 GPa. Teoretické výpočty modulu pružnosti celulózového řetězce pak dosáhly hodnot až 250 GPa.

Krystalinita celulózy částečně vyplývá z vodíkových můstků mezi řetězci celulózy. Některé vodíkové vazby se také vyskytují mezi amorfni fází, ale jejich organizace je nízká. V celulóze je mnoho hydroxylových skupin schopných interakce s vodou pomocí vodíkových můstků. Interakce neprobíhá jen na povrchu, ale uvnitř celého objemu. Množství absorbované vody závisí na relativní vlhkosti omezeného prostoru, se kterým jsou vlákna v rovnováze. Všechny -OH skupiny v amorfni fázi jsou schopné reakce s vodou, zatímco jen malé množství vody reaguje s povrchovými -OH skupinami krystalické fáze [12, 14].

Rozměry molekuly celulózy



Krystalová mřížka celulózy



x... vazba vodíkovými můstky (21,0 kJ/mol)
y... Van der Wallsovy vazby (8,4 kJ/mol)
z... Glykosidické vazby (126,0 kJ/mol)

Obr. 2.9 Rozměry molekuly a vazby krystalové mřížky celulózy [14]

2.4 Možnosti úpravy mezifázového rozhraní

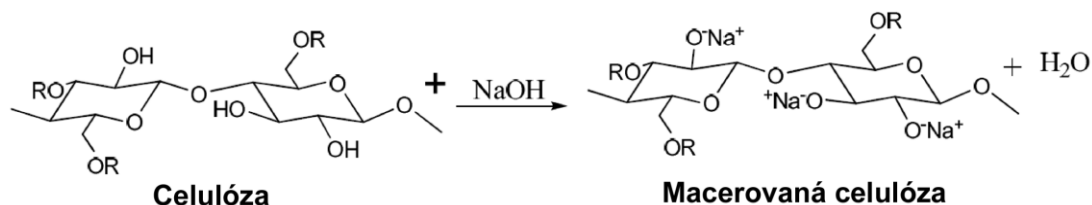
Veškerá přírodní vlákna jsou (každé v jiném rozsahu) hydrofilní ze své přírodní podstaty. Hlavní příčinou je lignocelulózní struktura, která obsahuje silně polarizované hydroxylové skupiny. Pro použití přírodních vláken jako výztuže polymerních matric jsou důležité jejich mechanické parametry a vytvoření kvalitního mezifázového rozhraní. Spojením nepolární hydrofóbní polymerové matrice a polárního hydrofilního přírodního vlákna vzniká nekvalitní rozhraní s malou adhezí obou složek. Z toho vyplývá špatná smáčivost vláken polymerní matricí.

Úlohou matrice je přenášet zatížení na tuhá vlákna přes smyková napětí skrz mezifázové rozhraní a k tomu je potřeba kvalitní spojení mezi vlákny a matricí.

Předúpravou vláken můžeme vyčistit jejich povrch a chemicky ho modifikovat, můžeme zastavit absorpci vlhkosti a zvýšit drsnost povrchu. Tyto vlastnosti mohou být dosaženy fyzikálními úpravami povrchu za použití studeného plazmatu nebo koronového výboje, dále pak pomocí chemického ošetření vláken anhydridem kyseliny maleinové, organosilany, izokyanáty, hydroxidem sodným, manganistanem a peroxidem.

2.4.1 Fyzikální ošetření vláken

Fyzická úprava mění strukturu a povrchové vlastnosti vláken a tím ovlivňuje jejich smáčivost a adhezi vůči polymeru. Ošetření korónou je jedna z nejpobulárnějších technik pro aktivaci oxidace povrchu skrz elektrický výboj, který mění povrchovou energii celulózových vláken. Úprava studeným plazmatem je další technika elektrického výboje, která má stejný povrchový efekt pro zvýšení přilnavosti vláken k matrici. Další tradiční metodou je macerování (viz. obr. 2.10). Při tomto procesu jsou vlákna ošetřena v silném alkalickém roztoku, díky kterému vlákna nabobtnají, což má za následek změnu jejich struktury, rozměru, morfologie a mechanických vlastností [6, 15].



Obr. 2.10 Princip macerování celulózy [6]

2.4.2 Chemické ošetření vláken

Mezi nejefektivnějšími metody úpravy vláken pomocí chemikálií je roubovaná kopolymerace. Celulóza je ošetřena ve vodném roztoku s vybranými ionty a dále je vystavena záření o vysoké energii. Pod vlivem záření celulózové molekuly praskají a vytváří se volné radikály. Za použití vhodného řešení pak umožní vytvoření kopolymeru s vlastnostmi a charakteristikami jak vláken, tak matrice. Roubování kopolymerů přírodních vláken vinylovými monomery poskytuje lepší

přilnavost na mezifázovém rozhraní. Přilnavost může být zlepšena použitím vazebných aditiv, jako je anhydrid kyseliny maleinové, který připojí hydroxylové skupiny na matici díky navlhavosti a následně zvýší efekt smáčení polymeru na vlákna. Hydroxylové skupiny pak reagují s –OH molekulami na lignocelulóзовých vláknech a skrz vodíkové můstky tak vytváří silnější vazby.

Přírodní vlákna se skládají hlavně z celulózy, její základní stavební jednotkou je D-anhydrid glukóza, která obsahuje tři hydroxylové skupiny. Tyto hydroxylové skupiny tvoří inter a intramolekulární vazby způsobující navlhavost všech rostlinných vláken. Alkalický roztok regeneruje celulózu, rozpouští mikroskopické póry a trhliny na vláknech a způsobuje tak lepší soudržnost.

Aditiva jsou založena na konceptu, při kterém jsou dva materiály vzájemně nekompatibilní, třetí materiál (aditivum) s vhodnými vlastnostmi pak může přinést kompatibilitu směsi. Aditiva mají dvě funkce: reagovat s OH skupinami celulózy a reagovat s funkčními skupinami matrice s cílem usnadnění přenosu napětí mezi vlákny a maticí. Mnoho studií se zabývalo použitím aditiv na bázi organosilanů, tryzinu a kyseliny anhydrid maleinové. Například užití aditiv silanu v polymerním kompozitu s přírodními vlákny má za následek, při řádném ošetření vláken silanem, zvýšení mezíplošné přilnavosti a zlepšení mechanických vlastností kompozitu. Acetylování, ošetření izokyanát a kyselinou stearovou jsou další chemické metody používané pro modifikaci a zvýšení přilnavosti vláken a matrice[6, 15].

2.5 Aplikace kompozitů vyztužených přírodními vlákny

Ze sledování trendů v průmyslu se dá předpokládat, že automobilový a letecký průmysl bude nejdynamičtěji se rozvíjejícím odvětvím využívajícím kompozity vyztužené přírodními rostlinnými materiály.

Elementy obsahující přírodní vlákna mají lepší elektrostatické vlastnosti, lépe absorbují vibrace, jsou to lepší tepelné izolanty a lépe tlumí hluk ve srovnání s tradičními materiály. U dopravních prostředků využívajících tyto kompozity se snižuje jejich celková váha, tím dochází ke snížení spotřeby paliva a nákladů na cestování, což má prospěšný účinek na životní prostředí. Polymerní materiály vyztužené přírodními vlákny mohou být aplikovány k produkci částí automobilů, jako jsou nárazníky, pedály, dveřní výplně a další interiérové díly (viz. obr. 2.11) [6].

Nahrazování chemických vláken (skleněná, karbonová) přírodními, nám umožní produkovat plniva, která jsou významně méně škodlivé pro životní prostředí a snadněji se recyklují. Obložení automobilu z lněných vláken či vláken konopí nám umožní vytvoření mikroklimatu charakterizovaného vhodnou vlhkostí, bez nebezpečných látek, nepříjemného zápachu s dobrou tepelnou izolací. Tyto materiály také výborně absorbují hluk a chvění. Nahrazení skelných vláken přírodními umožní zmenšení jejich objemu o 30% při zachování podobných mechanických vlastností. Dále musí být poukázáno na to, že kompozity založené na přírodních vláknech mají schopnost absorbovat velké množství rázové energie, což je zvláště důležité při výrobě bezpečných automobilů [6, 16].



Obr. 2.11 Příklad aplikace přírodními vlákny vyztužených kompozitů v automobilovém průmyslu [16]

Někdo by mohl říci, že éra biopolymerů právě začíná, jejich podíl na celkové váze automobilu každoročně narůstá. V některých modelech automobilů to může být až 60 kg. Někteří velcí hráči automobilového průmyslu tak předpovídají snížení použití skelných vláken právě kvůli přírodním vláknům: Nejpoužívanější jsou lněná, konopná, bambusová vlákna, dále pak juta nebo kenaf.

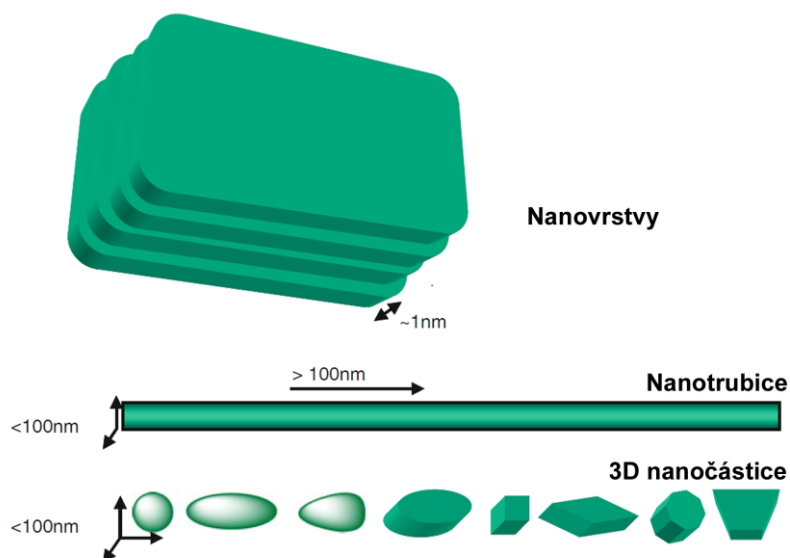
Pro produkci lehkých automobilů se využívají konstrukční kompozity vyztužené uhlíkem, aramidem, sklem, grafitovými vlákny a stejně tak technicky upravená celulosová vlákna. Zmíněné kompozity jsou použity u Airbusu A380 a u nové verze Boeingu 787 Dreamliner (viz. obr. 2.12), což má za následek snížení váhy některých elementů dokonce až o 40%. [6, 17]



Obr. 2.12 Boeing 787 Dreamliner [17]

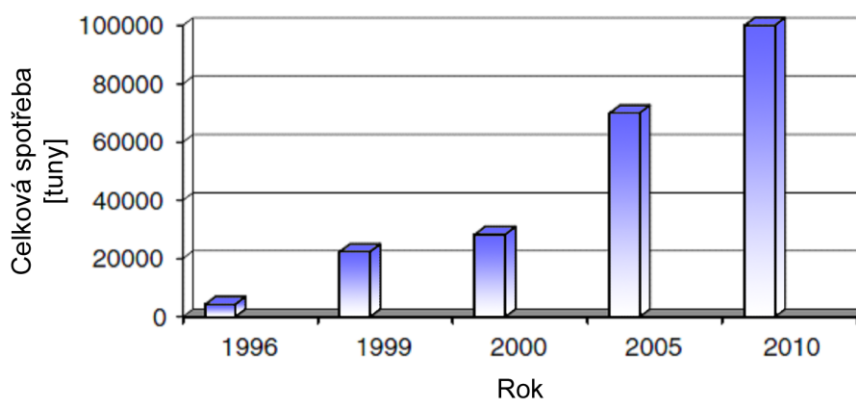
Letecký sektor se zaměřuje na získání kompozitů, které splní nejen vysoké mechanické požadavky, ale také budou snadno recyklovatelné a uživatelské po použití. Tyto materiály našly aplikace jako konstrukční díly také v železničním průmyslu (železniční vozy, tramvaje, soupravy metra, apod.). Zvláště důležité jsou polymerní kompozity užívané ve vysokorychlostních vlacích. V porovnání s tradičními veřejnými dopravními prostředky jsou ty, z kompozitních materiálů přibližně o 30% lehčí. V důsledku snížení hmotnosti umožní dosažení vyšší rychlosti a nižší spotřeby paliva. Odhaduje se, že kompozity představují více než 10% hmotnosti typického automobilu a s novými možnostmi bude tento podíl stoupat. Stále častěji se s kompozity setkáváme ve vojenské technice, kde jsou požadavky na nízkou hmotnost a vysokou pevnost. Implementace alternativní výroby energie

využívající obnovitelných zdrojů slouží jako dodatečný spouštěcí mechanismus, který stimuluje pokrok ve vývoji kompozitních systémů. Příkladem metod produkce obnovitelné energie jsou větrné elektrárny. Technologie použité na výrobu takových elektráren jsou založené na moderním 3D plnivu (viz. obr.2.13), které zahrnuje i karbonizovaná celulosová vlákna [6].



Obr. 2.13 Schematické znázornění různých tvarů a rozměrů nanoplňiva [6]

Kompozity vyztužené rostlinnými vlákny jsou aplikovány v mnoha odvětvích od stavebnictví, přes obalovou techniku a elektroniku až po lékařství. Díky jejich speciálním vlastnostem a všestrannému použití se předpokládá nárůst poptávky a produkce přírodních vláken. Země EU vykazují nárůst použití rostlinných surovin pro obnovitelnou produkci biopolymerů pro různé použití (viz. obr. 2.14).



Obr. 2.14 Růst spotřeby přírodních vláken v západní Evropě [11]

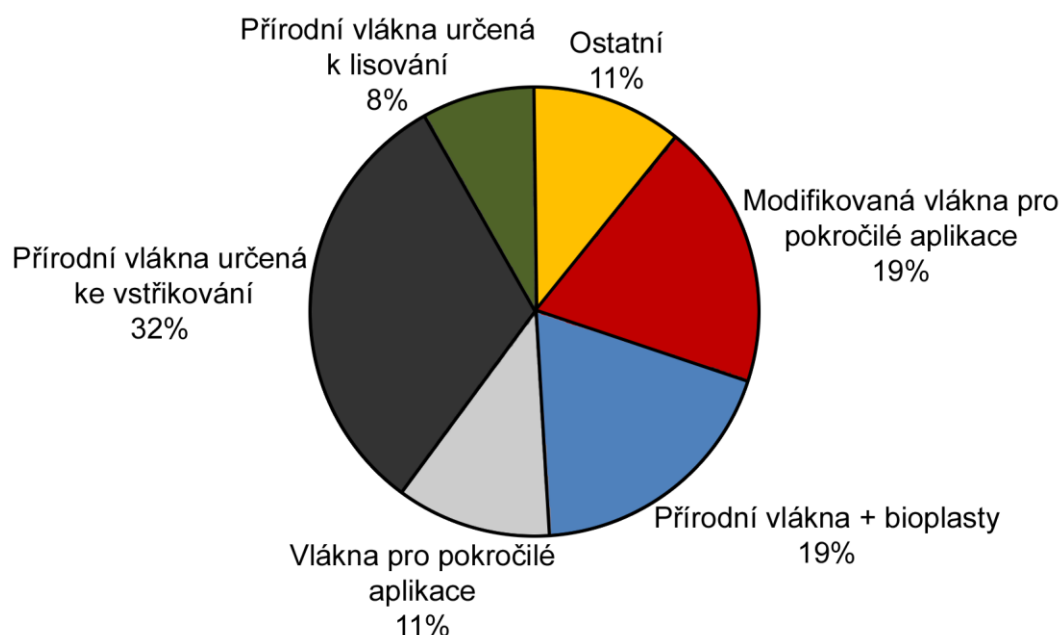


Poptávka po rostlinných vláknech bude stimulovat zemědělskou produkci nepotravinářských surovin pro průmysl a vysoký výnos surového materiálu získaného z vláknitých rostlin povede k vytvoření nových pracovních míst ve zpracovatelském sektoru. Konopí s výnosem více než 10 tun suché biomasy na hektar produkuje 3 až 5 krát více biomasy v porovnání se stromy. Ke kultivaci nepotravinářských plodin není potřeba kvalitní půda a to včetně kontaminované. Z výše uvedeného vyplývá, že vláknité materiály jsou ekologické v každém stadiu zpracování, od kultivace, zpracování až po likvidaci odpadu [6. 11].

2.6 Metody zpracování kompozitů vyztužených přírodními vlákny

Mnoho kompozitních systémů potřebuje odlišné zpracovatelské podmínky, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Se stoupajícím zájmem o vlákny plněné kompozity je nutné, kvůli jejich odlišným zpracovatelským vlastnostem, přizpůsobit běžně používané metody náročnějším požadavkům [5].

V automobilovém průmyslu vzniká většina přírodními vlákny vyztužených dílů tvarováním (lisováním). Jedná se především o velkoplošné interiérové díly a zvukové izolace automobilů [9]. Vstřikování polymerů s rostlinnými vlákny je zatím vcelku neprobádanou oblastí a tak se vzhledem k zadání této diplomové práce budeme dále věnovat pouze technologii vstřikování těchto kompozitů. S technologií vstřikování polymerů úzce souvisí i použití termoplastický matric a z toho vyplývající přípravné zpracování. V další části se tak budeme věnovat pouze termoplastickým materiálům a metodám přípravy kompozitu pomocí granulace.



Obr. 2.15 Prognóza využití technologií pro přírodními vlákny plněné kompozity z roku 2005 [11]

Produkce kompozitů je optimalizovaná ve vztahu k teplotě, tlaku a vstřikovacímu času. Nejdůležitější z těchto požadavků je snížení teploty zpracování kvůli neschopnosti přírodních vláken odolávat teplotám vyšším než 150°C po delší zpracovatelskou dobu a krátkodobě teplotám až 220°C. Překročení těchto teplot může vést k vadám na výrobku (barevné šmouhy, atd.), špatné meziplošné adhezi a degradaci celulózových komponentů. Dalším problémem je náchylnost vláken k bobtnání při vystavení vlhkosti. Ta způsobuje snížení mechanických vlastností finálního kompozitu a zhoršení zpracovatelnosti, proto je nutné vlákna řádně vysušit před dalším zpracováním. Nedostatečná disperze vláken v matrici způsobuje jejich aglomeraci v určitém místě, což snižuje pevnost v tahu výsledného dílu. Špatná adheze mezi přírodními vlákny a matricí je problém, který lze redukovat použitím vhodných aditiv nebo předúpravou vláken (viz. kapitola 2.4) [9, 15].

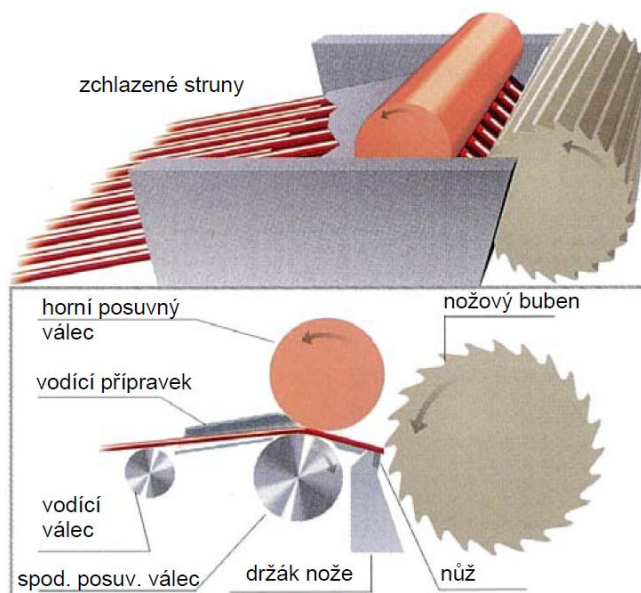
Většina předchozího výzkumu přírodními vlákny plněných kompozitů byla zaměřena na výztuhy jako je len, konopí, sisal nebo juta s matricemi z termoplastu a reaktoplastu. Další byly vytvořené za použití matric zhotovených z derivátů celulózy, škrobu nebo kyseliny mléčné za účelem vyvinout plně biodegradovatelné biokompozity [15].

Kromě přednosti být šetrný k životnímu prostředí a téměř nezatěžovat prostředí oxidem uhličitým mají rostlinná vlákna i jiné výhody oproti tradičním

plnivům a to nižší cenu a hustotu. Dále také vykazují menší abrazi vůči zpracovatelskému zařízení (abraze šneku), jejich prach je méně dráždivý ke kůži a dýchacímu ústrojí oproti konvenčním výztuhám jako jsou skleněná vlákna. Volba vhodné zpracovatelské metody závisí na parametrech jako je geometrie, složitost a velikost součástí, vlastnostech vybraných vláken a polymerů, definované orientaci vláken, kvantitě a kvalitě produktu a na skutečnosti, že ne všechny zpracovatelské metody lze použít na všechny zvolené materiály [5, 9].

2.6.1 Granulace vytlačováním

Ve vytlačovacím procesu jsou smíchány granule polymeru s přírodními vlákny a aditivy. Přes násypku jsou dávkovány do topného pásma vytlačovacího stroje, kde jsou ohřívány topnými tělesy, následně roztaveny a homogenizovány otáčivým pohybem šneku. Dochází k rozptýlu a distribuci jednotlivých složek uvnitř závitu šneku vytlačovacího stroje. Ze směsi odtékají skrz ventil výpary a poté je vytlačována skrz vytlačovací hlavu s daným průřezem a tvarem. Zde jsou nožovou hlavou buď sekány na pelety nebo čocky nebo vytlačovány jako struny skrz chladicí lázeň a následně sekány na granulát (viz. obr. 2.16). Pro vytlačování se používají různé druhy extruderů: jednošnekové, planetové nebo dvoušnekové se souběžným nebo protiběžným pohybem šneku. [5, 15].

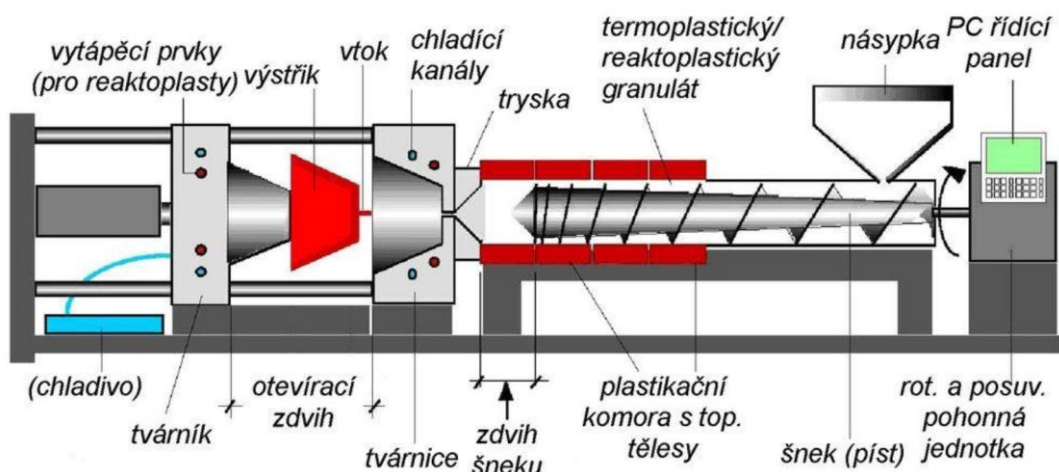


Obr. 2.16 Princip granulace za studena [18]

2.6.3 Vstřikování kompozitů s přírodními vlákny

Vstřikování je definováno jako cyklický a diskontinuální proces zpracování termoplastických materiálů (v omezené míře lze vstřikovat i některé reaktoplasty a elastomery) do finálního výrobku. V oblasti použití přírodních vláken je vstřikování relativně novou zpracovatelskou technikou s ohromným potenciálem pro budoucnost. Proto se předpokládá v následujících letech zvýšení poptávky po vstřikovaných dílech vyztužených přírodními vlákny. Vstřikováním je možné produkovat výrobky s komplexními trojrozměrnými strukturami ve velmi vysokých množstvích a krátkých časových intervalech.

Přírodními vlákny vyztužené plasty jsou obvykle zpracovány při teplotách okolo 175–190°C. Při vyšších teplotách může být ovlivněna struktura vláken nebo se může vznikat nežádoucí zápach. Limitní teplotní rozsah může občas způsobit problémy s tekutostí taveniny. Výhodou je naopak nižší spotřeba energie, kratší vstřikovací cyklus a méně častá degradace polymeru v komoře. V porovnání se skelnými vlákny pak vykazují menší zkroucení a vykazují menší abrazi vůči šneku i dutině formy. Nejčastěji dnes používané granuláty jsou matrice na bázi polypropylenu. Nejpoužívanější jsou krátká vlákna a svazky vláken, které jsou následně s polymerem upravovány na granulát. Ovlivňují tok taveniny a jejich procentuální obsah v granulátu je odlišný od obsahu skelných vláken. Díky jejich hydrofobickému charakteru je nutné je před zpracováním vysušit [9, 15].



Obr. 2.17 Princip vstřikovacího stroje [19]

2.6.3.1 Termoplasty

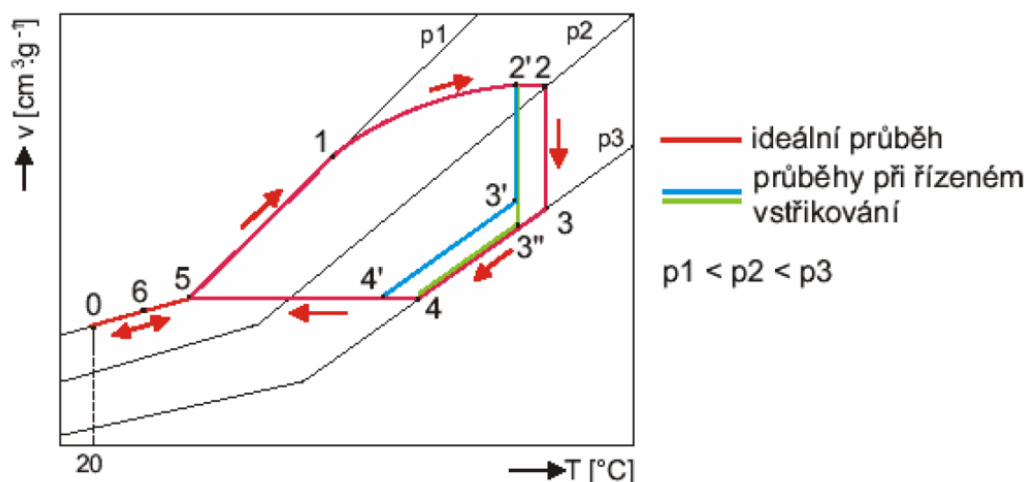
Použití termoplastů jako matric pro přírodními vlákny vyztužené kompozity se zvýšilo až v posledních několika letech. Zejména díky jejich lepším zpracovatelským parametrům v porovnání s reaktoplasty. Snadno se skladují s téměř neomezeným časovým intervalem, jsou netoxické a opětovně tavitelné.

Nižší tepelná stálost přírodních vláken (max. 230 °C) omezuje použitelnost termoplastů, které mohou být použity jako matrice kompozitu. Mezi termoplasty jejichž zpracovatelská teplota nepřesahuje 230°C patří obecně polyolefiny, jako polyetylen (PE) a polypropylen (PP). Dále pak polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC) nebo bioplasty jako jsou kyselina polymléčná (PLA) nebo polyhydroxyalkanoáty (PHA). Technické termoplasty, jako polyamidy, polyester a polykarbonáty požadují zpracovatelské teploty vyšší než 250 °C. Při této teplotě dochází k degradaci vláken, a proto jsou nepoužitelné pro tento druh kompozitů [9, 15].

2.6.3.1 Proces vstřikování termoplastů

K popisu vstřikovacího procesu se používá p-v-T diagram (viz. obr 2.18), který udává vzájemnou závislost tří hlavních stavových veličin u daného polymeru. Jedná se o diagram závislostí měrného tlaku na měrném objemu a teplotě taveniny.

Vstřikovací cyklus lze rozdělit na 4 hlavní fáze: plastikaci materiálu v tavicí komoře, vstříknutí taveniny do dutiny formy, dotlak a chladnutí polymeru ve formě a vyjmutí výstřiku z formy [20].



Obr. 2.18 Vstřikovací cyklus v p-v-T diagramu [20]



- **Plastikace materiálu v tavící komoře**

Cílem plastikace polymeru je vytvoření homogenní taveniny o požadované teplotě a viskozitě. Vstřikovací proces začíná při pokojové teplotě a barometrickém tlaku p_1 v bodě 0. Následuje ohřev, šnek koná dopředný a otáčivý pohyb, mezi otáčejícím se šnekem a granulátem vzniká třením frikční teplo, které spolu s topnými pásy způsobuje přeměnu granulátu v taveninu. V bodě 1 začíná hnětení při současném nárůstu tlaku až na hodnotu vstřikovacího tlaku p_2 . Vlivem smykového tření stále narůstá teplota taveniny.

- **Vstřik taveniny do dutiny formy**

Při této fázi dochází k téměř celému zaplnění dutiny formy (98%) taveninou při dopředném pohybu šneku. Tavenina postupně (laminárně) plní dutinu formy a uprostřed vzniká plastické jádro, které umožní stlačení taveniny v dutině formy a dotlačení v průběhu chladnutí výrobku. Vstřikovací rychlost se pro většinu výstřiků volí konstantní, pouze pro vstřikování složitějších dílů je vhodné vstřikovací rychlost naprogramovat (zvolit vhodný vstřikovací rychlostní profil). Vstřikování začíná v bodě 2 prudkým nárůstem tlaku způsobeným dopředným pohybem šneku, až dosáhne maximální hodnoty p_3 v bodě 3.

- **Dotlak hmoty ve formě a chlazení výstřiku**

Po dosažení maximálního tlaku se přepíná na dotlak. Při přepnutí dochází k zakolísání tlaku (vznik tlakové špičky při opožděném přepnutí a naopak pokles při předčasném přepnutí). V této fázi dochází ke stlačení taveniny, vzrůstá tlak ve formě i hydraulice a klesá vstřikovací rychlost. Mezi body 3 a 4 dochází k izobarickému dotlaku, kterému odpovídá tlak p_3 . V bodě 4 se změní na izochorický dotlak (dochází k zatuhnutí vtoku), který končí v bodě 5 při dosažení počáteční hodnoty tlaku p_1 . Hodnoty stavových veličin v tomto bodě pak zásadně ovlivňují kvalitu výstřiku a jeho vlastnosti jako je hmotnost, smrštění, mechanické vlastnosti.

Chlazení je ovlivněno tvarem a tloušťkou stěn vstřikovaného dílu, teplotou taveniny, vstřikovací rychlostí, průběhem dotlaku, teplotou formy a způsobem chlazení. Při chladnutí taveniny klesá tlak v dutině formy až na hodnotu zbytkového tlaku, při kterém ideálně dochází k eliminaci propadlin a po něm může následovat otevření formy [20].



- **Vyjmutí výstřiku z formy**

Výstřik musí být dostatečně tuhý, aby se při vyjmutí z formy nedeformoval.

Mezi body 5 a 6 dochází k chladnutí výrobku ve formě, v bodě 6 se forma otevírá a následuje vyhození výrobku, do bodu 0 chladne výrobek mimo formu až dosáhne teploty okolí, bodu [20].



3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá popisem výroby zkušebních kompozitních těles a hodnocením jejich vlastností. Kompozit tvoří celulózová vlákna o různém obsahu a různých rozměrech a jako kompatibilizér jsou přidány dva typy aditiv. Nejdříve byla provedena granulace polypropylenové matrice s aditivou a 10, 20 a 30 % obsahem celulózových vláken o různých rozměrech. Poté byly zhotoveny vstřikováním zkušební tělesa v souladu s mezinárodními normovanými standardy. Hodnoceny byly reologické, mechanické, tepelné a fyzikální vlastnosti vyrobených kompozitů.

3.1 Složení kompozitu

Kompozit je definován jako materiál vytvořený nebo složený ze dvou a více odlišných částí. Pro tento experiment byly vybrány dva druhy celulózových vláken (plnivo), polypropylenová matrice (pojivo) a pro zvýšení kompatibility mezifázového rozhraní (v důsledku hydrofilních vlastností plniva) byly zvoleny dva druhy aditiv.

3.1.1 Matrice

K experimentálnímu měření byla zvolena matrice THERMOFIL PP E020M od výrobce Sumika Polymer Compounds (Více informací viz. materiálový list v Příloze č. 1.). Jedná se o neplněný polypropylen určený pro vstřikování s typickou aplikací na dveřní výplň automobilů. Vyznačuje se výbornou tekutostí a nízkou teplotou tání. Tyto vlastnosti jsou obzvláště vhodné pro použitá celulózová vlákna, která snižují tekutost taveniny a degradují při vyšších teplotách.

Tab. 3.1: Vlastnosti matrice THERMOFIL PP E020M

vlastnosti	hodnota	jednotka
Objemový index toku taveniny	14,7	cm ³ /10min
Modul pružnosti v tahu	1600	MPa
Mez kluzu (mez pevnosti)	27	MPa
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	5	%
Napětí v tahu při přetržení	16	MPa
Poměrné prodloužení při přetržení	39	%
Vrubová houževnatost Charpy (+23°C)	9	KJ/m
Vrubová houževnatost Charpy (-35°C)	4	KJ/m
Modul pružnosti v ohybu	1290	MPa
Pevnost v ohybu	35	MPa
Tvrdost - Shore D	59	-
Teplota průhybu při zatížení (1,80 MPa)	58	°C
Teplota tání	166	°C
Teplota krystalizace	125	°C

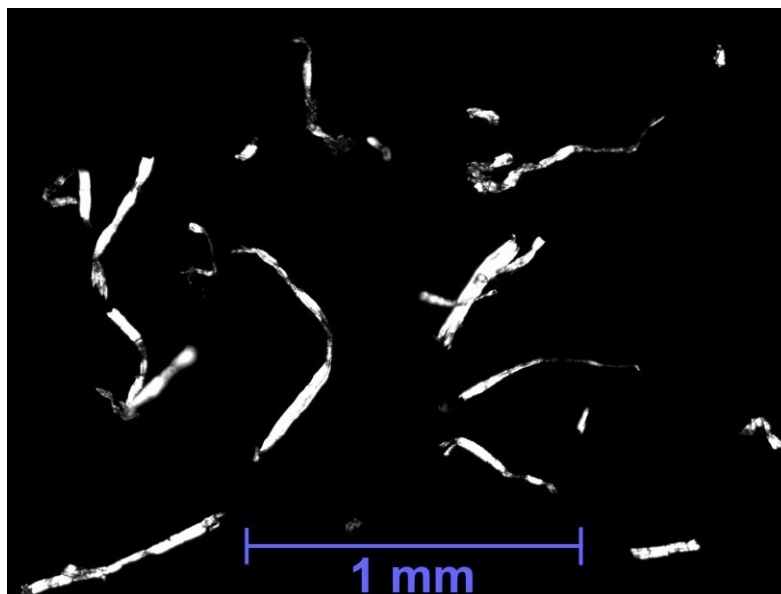
3.1.2 Plnivo

▪ Celulózová vlákna (CV)

Pro přípravu celulózových vláken byl použit nožový střížný mlýn RETSCH SM 300 (viz. obr. 3.1). Vstupním produktem byly desky papírenské celulózy. Z desek se mletím při otáčkách 3000 min⁻¹ na sítích s otvory 0,75 mm připravila celulózová vlákna (viz. obr. 3.2).



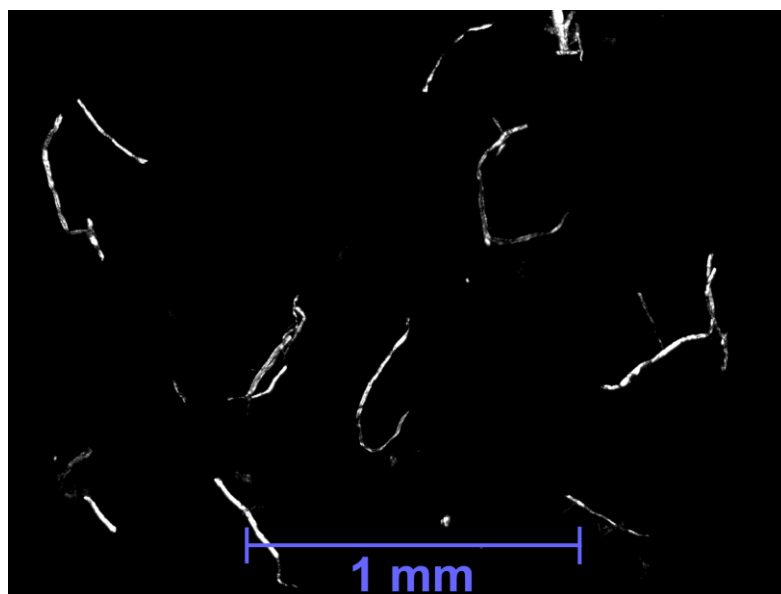
Obr. 3.1 Mlýn RETSCH SM 300



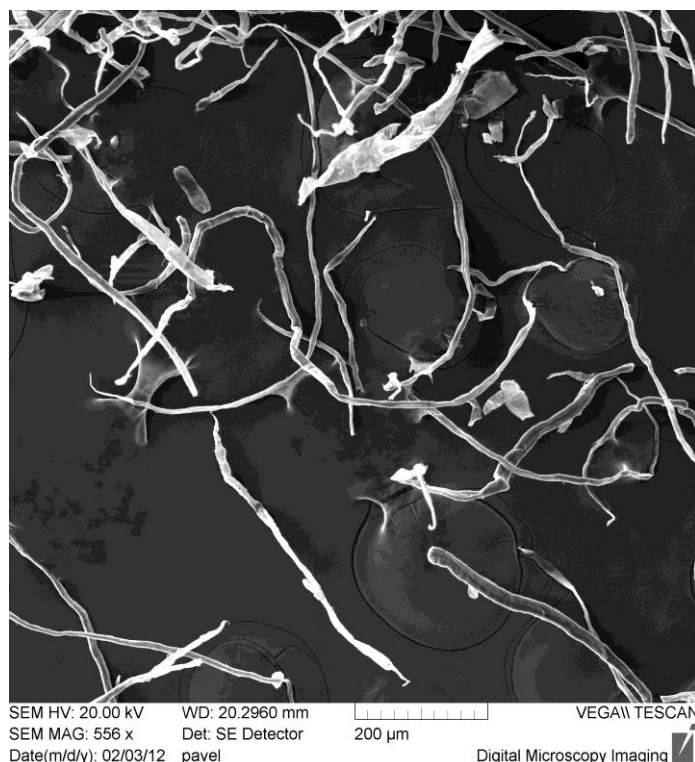
Obr. 3.2 Délková distribuce celulózových vláken (CV) z mikroskopu Leica DM 2500 P (zvětšení 4x)

▪ **Mikrofibrilární celulóza (α - celulóza)**

Mikrofibrilární α -celulóza byla použita vzhledem k možnému využití jako plniva polymerních matric ve firmě Magna Exteriors & Interiors Bohemia s.r.o. Byla dodána v 1 kg balení a před použitím se nijak neupravovala.



Obr. 3.3 Délková distribuce α - celulózy z mikroskopu Leica DM 2500 P (zvětšení 4x)



Obr. 3.4 Snímek α -celulózy z elektronového mikroskopu (SEM)

3.1.3 Aditiva

Kompatibilita plniva s matricí je jedním z rozhodujících faktorů ovlivňujících výsledné vlastnosti kompozitu jak z fyzikálního, tak z chemického hlediska (vytvoření kovalentní vazby mezi matricí a plnivem). Pro zajištění dostatečné smáčivosti vláken polypropylenovou matricí a k dosažení vhodné kompatibility mezifázového rozhraní byly použity následující aditiva:

- **Fusabond (MA-g-PP)**

Fusabond od firmy DuPont je jedním z nejpoužívanějších kompaundačních činidel. Aditivum je na bázi maleinanhydridu (MA), který je výrobcem spojován (graftován - g) s polyolefinickými řetězci, které budou použity jako matrice kompozitu (PP, PE, atd.). Graftování probíhá obvykle radikálovým mechanismem, iniciátorem reakce je peroxidická skupina, která reakcí s PP řetězcem vytvoří volný radikál, který následně reaguje s molekulou PP za tvorby sloučeniny MA-g-PP. PP napojený na MA je v průběhu kompaundace fyzikálně začleněn do PP matrice, díky čemuž dochází ke kompletnímu provázání PP matrice s přírodními vlákny. Aditivum je dodávané v peletách.

- **Struktol SA1012**

Aditivum je ve formě pelet dodáváno firmou Struktol Company of America. Přidává se opět přímo do kompaunderu k polyolefinické matrici a přírodním vláknům. Struktol má obdobnou funkci jako výše zmíněné aditivum FUSABOND (MA-g-PP). Rozdíl je v mechanismu vzniku volných radikálů, které umožňují spojení polárních a nepolárních složek kompozitu. Kovalentní vazba vzniká iontovým mechanismem, který je iniciován hydrolýzou aditiva.

3.2 Výroba zkušebních těles

3.2.1 Příprava granulátu

Pro přípravu granulátu byla zvolena metoda studené granulace ze strun. Technologie byla zvolena s ohledem na její dostupnost, vysokou výkonnost, kvalitu výsledného produktu a zkušenosti s vlákny plněnými termoplastickými matricemi. Použita byla linka ZAMAK EHP-2x130di (viz. obr. 3.5).



Obr. 3.5 Příklad granulační linky ZAMAK [21]

Při granulaci za studena byla PP matrice ve formě granulí nejdříve smíchána s jednotlivými aditivy a skrz násypku dávkována do tavicí komory. Vlákn byla dávkována přímo do tavicí komory extruderu v předních partiích šneku. Cílem bylo zabránit nadměrnému smykovému namáhání vláken při hnětení taveniny a jejich následnému poškození či tepelné degradaci. Proces dávkování vláken byl řízen gravimetricky podle otáček šneku. Skrz jednostrunnou vytlačovací hlavu byla struna

vytlačena do vodní lázně přes soustavu vodících válečků a následně dopravena k nožovému mlýnku, který strunu nasekal na výsledný granulát.

▪ **PARAMETRY ZAŘÍZENÍ**

- Dvoušnekový extruder.
- Granulační hlava na struny.
- Vodní lázeň s vodícími válečky.
- Ventilátor.
- Nožový mlýnek na sekání struny s podavači.

▪ **PARAMETRY PROCESU**

- Vodní lázeň s chladícím médiem (vodou) o teplotě 15 °C.
- Otáčky šneku extruderu: 180 ot·min⁻¹.
- Teploty tavicí komory extruderu: 140-180°C.

▪ **VÝSTUPNÍ PRODUKT**

Výstupním produktem je granulát PP matrice, aditiv a celulózových vláken ve tvaru granulí válečkovitého tvaru (viz. obr. 3.6).



Obr. 3.6 Kompaund (granulát kompozitu) polypropylenu, celulózových vláken a aditiv

3.2.2 Příprava granulátu před vstřikováním

S ohledem na značnou navlhavost přírodních vláken a skutečnost, že v předešlé operaci procházela vytlačovaná struna skrz vodní lázeň, bylo nutné granulát kompozitu sušit. Vlhkost by negativně ovlivnila zpracovatelnost a vlastnosti výsledného vstřikovaného dílu, z tohoto důvodu bylo nutné snížit obsah vlhkosti na nejnižší možnou úroveň. Použita byla stacionární sušárna VENTICELL (viz. obr. 3.7). Parametry sušení jsou vedeny v tab. 3.2.

Tab. 3.2: Parametry sušení kompaundu.

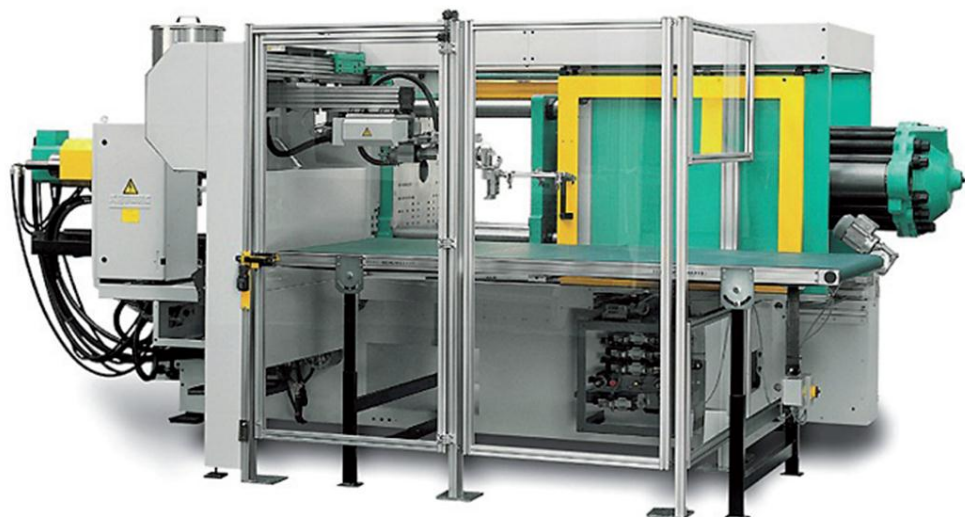
MATRICE	PP
teplota sušení [°C]	80
doba sušení [hod]	6



Obr. 3.7 Sušárna VENTICELL [22]

3.2.3 Zhotovení zkušebních těles vstřikováním

Zkušební tělesa pro hodnocení reologických, mechanických, tepelných a fyzikálních vlastností kompozitu byla zhotovena na vstřikovacím stroji ARBURG 270S 400-100 (viz. obr. 3.8) v souladu s mezinárodními standardy.



Obr. 3.8 Vstřikovací stroj ARBURG 270S 400-100 [23]

Vstřikování těles probíhalo ve vícenásobných formách obsahujících dvě tvarové dutiny (viz. obr. 3.9), které jsou plněny paralelně se směrem toku taveniny a s vtokovým ústím umístěným na konci každého tělesa dle ČSN EN ISO 294-1 [24]. Temperace forem byla zajištěna cirkulací vody v temperačních kanálech pomocí agregátu TA3.



Obr. 3.9 Výměnná vložka vstřikovací formy pro tělesa typu 1A určená pro tahovou zkoušku dle ČSN EN ISO 527

▪ **TECHNOLOGICKÉ PODMÍNKY VSTŘIKOVÁNÍ**

Na základě provedených pokusů byl zvolen zvyšující se teplotní profil tavící komory vstřikovacího stroje (viz. tab. 3.3). Technologické parametry vstřikování kompozitu jsou zobrazeny v tab. 3.4.

Tab. 3.3: Nastavení teplotního profilu tavící komory vstřikovacího stroje

	násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
teplota [°C]	40	160	170	180	190	190

Tab. 3.4: Technologické podmínky vstřikování

parametr	hodnota	jednotka
cyklus	60	[s]
dotlak	400	[bar]
doba dotlaku	35	[s]
doba chlazení	15	[s]
bod přepnutí	16,5	[cm ³]
dávka	40	[cm ³]
rychlost vstřiku	30	[cm ³ /s]
teplota formy	40	[°C]

▪ **VÝSTUPNÍ PRODUKT**

Výstupním produktem vstřikování kompozitu jsou normalizovaná zkušební tělesa typu 1A (viz obr. 3.10) dle ČSN EN ISO 527 [25]. Zkušební tělesa typu 1A jsou preferována pro přímo tvářená víceúčelová zkušební tělesa.

Kombinací vstupních složek kompozitu bylo zhotoveno 10 typů zkušebních těles (viz. tab. 3.5). Z důvodu nedostatečného množství aditiva STRUKTOL SA1012 a dlouhých dodacích lhůt od výrobce (Struktol Company of America) nebyly zhotoveny vzorky s 10% a 30% plnivem celulóзовými vlákny. Porovnání naměřených vlastností vzhledem k rozdílným rozměrům plniva tak bylo provedeno pouze u zkušebních vzorků s 20 % obsahem obou plniv.



Obr. 3.10 Zkušební tělesa typu 1A



Tab. 3.5: Složení a označení zkušebních vzorků kompozitu

matrice	plnivo	aditivum	obsah aditiva	obsah plniva	označení vzorku
PP	α- celulóza	FUSABOND	4%	10%	F4 – αC10
			4%	20%	F4 – αC20
			4%	30%	F4 – αC30
		STRUKTOL	3%	10%	S3 - αC10
			3%	20%	S3 - αC20
			3%	30%	S3 - αC30
	celulózová vlákna	FUSABOND	4%	10%	F4 - CV10
			4%	20%	F4 - CV20
			4%	30%	F4 - CV30
		STRUKTOL	3%	20%	S3 - CV20

3.4 Metodika hodnocení vlastností kompozitu

Metody hodnocení vybraných vlastností kompozitu byly zvoleny s ohledem na vybavení laboratoře katedry strojírenské technologie. Počty zkušebních těles použitých pro jednotlivé zkoušky odpovídají příslušným normám a standardům.

Tab. 3.6: Zvolené metody hodnocení vlastností kompozitu

vlastnosti	metoda	počty zkušebních vzorků	měření	podmínky zkoušení	jednotky
reologické	ISO 1133	-	objemového indexu toku taveniny	180°C/2,16kg	cm ³ /10min
mechanické	ISO 527	5	modulu pružnosti v tahu	1mm/min	MPa
		5	napětí na mezi kluzu	50mm/min	MPa
			poměrného prodloužení na mezi kluzu	50mm/min	%
			napětí v tahu při přetržení	50mm/min	MPa
			poměrného prodloužení při přetržení	50mm/min	%
	ISO 179-1/1eA	10	vrubové houževnatosti (Charpy)	23°C	kJ/m ²
			vrubové houževnatosti (Charpy)	-35°C	kJ/m ²
	ISO 178	5	modulu pružnosti v ohybu	2mm/min	MPa
			pevnosti v ohybu	2mm/min	MPa
	ISO 868	10	tvrdosti (Shore D)	2x4mm	-
tepelné	ISO 75	1	teploty průhybu při zatížení	1,8 MPa	°C
	ISO 11357	-	teploty tání	10°C/min	°C
			teploty krystalizace	10°C/min	°C
			entalpie tání a krystalizace	10°C/min	J/g
fyzikální	ISO 1183-1	5	hustota	23°C	kg/m ³

Výpočet středních hodnot (\bar{x}) a směrodatných odchylek (s) byl proveden dle následujících rovnic:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.2)$$

kde je:

\bar{x} ... střední hodnota výběru,

x_i ... dílčí hodnota i -tého prvku výběru,

n ... počet prvků výběru.

3.4.1 Měření objemového (MVR) indexu toku taveniny

Měření objemového indexu toku taveniny bylo provedeno na výtlačném plastometru Ceast (viz obr. 3.11) pracujícím při konstantní teplotě. Kompaund kompozitu (3 – 8 g) byl umístěn do vyhřívaného válce plastometru, kde byl po dobu plnění ručně stlačován pěchovací tyčkou a následně roztaven. Po předehřevu (4 min) byla tavenina působením tíhy pístu a závaží (2,16 Kg) vytlačována z trysky po dobu

pohybu pístu po předem stanovené délce měření (25 mm). Z dráhy pohybu pístu, jeho průřezu a času potřebného k vytlačení struny byl přístrojem vypočten objemový index toku taveniny. Jedná se tedy o množství vytlačené taveniny v cm^3 tryskou definovaných rozměrů za 10 minut. Měření po umístění komponentu a závaží (2,16 kg) probíhalo automaticky dle předvolených hodnot. Podmínky měření jsou uvedeny v následující tabulce. Postup měření probíhal dle normy ČSN EN ISO 1133 [26].



Obr. 3.11 Výtlačný plastometr Ceast

Tab. 3.7: Podmínky měření objemového indexu taveniny (MVR)

metoda	MVR
norma	ČSN EN ISO 1133
průměr trysky	$2,095 \pm 0,005$ mm
délka trysky	$6,35 \pm 0,10$ mm
průměr válce	$9,550 \pm 0,025$ mm
způsob kondicionace	dle ČSN ISO 291 [27]
zatížení pístu	2,16 kg
teplota válce	180 °C
čas předehřevu	4 min

Tab. 3.8: Střední hodnoty MVR kompozitu s α -Celulózovým plnivem

α - celulóza		
vzorek	MVR [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]	
	x	s
F4 – α C10	11,879	$\pm 0,243$
F4 – α C20	8,613	$\pm 0,448$
F4 – α C30	6,574	$\pm 0,102$
S3 - α C10	17,867	$\pm 0,365$
S3 - α C20	8,811	$\pm 0,148$
S3 - α C30	6,080	$\pm 0,120$

Tab. 3.9: Střední hodnoty MVR u kompozitu s plnivem CV

celulózová vlákna		
vzorek	MVR [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]	
	x	s
F4-CV10	4,627	$\pm 0,112$
F4-CV20	4,194	$\pm 0,171$
F4-CV30	1,579	$\pm 0,074$
S3-CV20	0,840	$\pm 0,164$

3.4.2 Měření tvrdosti dle Shore D

Pro měření byl použit tvrdoměr Shore (viz obr. 3.12) s příslušnou testovací hlavicí. V našem případě byla použita metoda „D“, která je doporučena pro tvrdší plasty. Metoda „A“ je vhodná spíše pro měkké materiály. Postup měření probíhal v souladu s normou ČSN EN ISO 868 [28].

Zkušební těleso bylo umístěno na rovné a tvrdé podložce. Tloušťka vzorku 8 mm byla dosažena vrstvením dvou vzorků. Kolmo na povrch tělesa byla přitlačena opěrná patka tvrdoměru. Patku přesahuje pružně uložený hrot, který se silou pružiny vtlačí do vzorku. Pružina má kalibrovanou tuhost a velikost síly, kterou hrot na těleso působí (50 N). Tvrdost je odečítána po 1 s přímo ze zařízení. Odečtená hodnota je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu a závisí na mnoha parametrech (stupni krystalinity, přísadách, atd.).



Obr. 3.12 Tvrdoměr Shore D s příslušenstvím

Měření bylo provedeno na deseti místech u každého vzorku. Měřené místo bylo vzdáleno minimálně 12 mm od okraje vzorku a vzdálenost jednotlivých vpichů mezi sebou byla minimálně 6 mm. Přesnost měření tvrdoměru (vedení, kolmost a přítlak) byla zajištěna umístěním ve stojanu. Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.10.

Tab. 3.10: Podmínky měření tvrdosti (Shore D)

metoda	Shore D
norma	ČSN EN ISO 868
rozměr vzorků	50 x 50 x 2 mm
způsob kondicionace	dle ČSN ISO 291
doba odečtení tvrdosti	1 s

Tab. 3.11: Střední hodnoty tvrdosti kompozitu s α -Celulózovým plnivem

α - celulóza		
vzorek	tvrdost Shore D (50 N)	
	x	s
F4 – α C10	61,1	$\pm 0,7$
F4 – α C20	62,2	$\pm 1,4$
F4 – α C30	62,0	$\pm 1,2$
S3 - α C10	60,9	$\pm 0,3$
S3 - α C20	61,3	$\pm 0,7$
S3 - α C30	62,0	$\pm 0,9$

Tab. 3.12: Střední hodnoty tvrdosti kompozitu s plnivem CV

celulózová vlákna		
vzorek	tvrdost Shore D (50 N)	
	x	s
F4-CV10	61,6	± 0,6
F4-CV20	60,3	± 0,6
F4-CV30	62,5	± 0,6
S3-CV20	61,4	± 0,6

3.4.3 Měření vrubové houževnatosti metodou Charpy

Pro stanovení rázových vlastností byla zvolena metoda Charpy. Metoda je vhodná ke zkoumání rázového chování za definovaných podmínek rázu a k posouzení křehkosti či houževnatosti zkušebních těles. Měření bylo provedeno na zkušebním zařízení Resil 5.5 (viz obr. 3.13) a proběhlo v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1 [29].



Obr. 3:13 Zkušební zařízení Resil 5.5

Před vlastním měřením musela být provedena korekce nástroje na odpor vzduchu. Zkušební tělesa typu 1 (viz tab. 3.13) byla opatřena vrubem typu A dle výše zmíněné normy na vrubovačce CEAST (viz obr. 3.14). Následně byla umístěna na podpěry, kde byla přerážena úderem rázového kladiva. Směr nárazu byl veden na užší stranu a zaznamenávána byla energie potřebná k přeražení tělesa. Hodnocení vrubové houževnatosti probíhal při standardním prostředí (23°C) a u vzorků kondicionovaných na nízké teploty (-35 °C). Tělesa byla ochlazená v laboratorní

mrazničce ProfiMaster PMU 0450 (viz obr. 3.15) na požadovanou teplotu a ihned po vyjmutí byla přeražena. Aby hodnoty absorbované energie při přeražení zkušebních vzorků ležely ve stanovených mezích (10-80 % nominální energie) bylo k přeražení vzorků použito kladivo s nominální energií 0,5 J.



Obr. 3:14 Vrubovačka CEAST s mikrometrem

Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.13. Vrubová houževnatost (viz. rov. 3.3) a korigovaná energie spotřebovaná k přeražení zkušebních těles byly odečteny ze zkušebního zařízení. U všech těles došlo k úplnému přeražení (typ C).

Tab. 3.13: Podmínky měření vrubové houževnatosti (Charpy)

metoda	Charpy
norma	ČSN EN ISO 179-1/1eA
rozměry tělesa typu 1	80 x 10 x 4 mm
typ vrubu	A
rozpětí mezi podpěrami	62 mm
podmínky kondicionace	23°C / -35°C
nominální energie kladiva	0,5 J
směr rázu	na užší stranu (e)

$$a_{cA} = \frac{E_c}{h \cdot b_A} \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

Kde je:

E_c ... korigovaná energie spotřebovaná při přerážení zkušebního tělesa [J],

h ... tloušťka zkušebního tělesa [mm],

b_A ... šířka zkušebního tělesa pod vrubem typu A [mm].



Obr. 3:15 Laboratorní mrazící zařízení ProfiMaster PMU 0450

Tab. 3.14: Střední hodnoty vrubové houževnatosti kompozitu s α -celulózovým plnivem

α - celulóza				
(23°C)				
vzorek	E_c [J]		a_{cA} [kJ/m ²]	
	x	s	x	s
F4 – α C10	0,206	$\pm 0,014$	6,4	$\pm 0,4$
F4 – α C20	0,182	$\pm 0,019$	5,7	$\pm 0,6$
F4 – α C30	0,162	$\pm 0,011$	5,1	$\pm 0,4$
S3 - α C10	0,173	$\pm 0,007$	5,3	$\pm 0,3$
S3 - α C20	0,158	$\pm 0,017$	5,0	$\pm 0,5$
S3 - α C30	0,146	$\pm 0,008$	4,6	$\pm 0,3$
(-35°C)				
F4 – α C10	0,110	$\pm 0,025$	3,3	$\pm 0,3$
F4 – α C20	0,112	$\pm 0,015$	3,5	$\pm 0,4$
F4 – α C30	0,084	$\pm 0,018$	2,6	$\pm 0,6$
S3 - α C10	0,075	$\pm 0,015$	2,3	$\pm 0,5$
S3 - α C20	0,065	$\pm 0,018$	2,0	$\pm 0,6$
S3 - α C30	0,084	$\pm 0,019$	2,6	$\pm 0,6$

Tab. 3.15: Střední hodnoty vrubové houževnatosti kompozitu s plnivem CV

celulózová vlákna				
(23°C)				
vzorek	E_c [J]		a_{cA} [kJ/m ²]	
	x	s	x	s
F4-CV10	0,145	± 0,006	4,5	± 0,2
F4-CV20	0,134	± 0,015	4,2	± 0,5
F4-CV30	0,137	± 0,010	4,3	± 0,3
S3-CV20	0,113	± 0,017	3,5	± 0,3
(-35°C)				
F4-CV10	0,090	± 0,018	2,8	± 0,6
F4-CV20	0,085	± 0,017	2,6	± 0,5
F4-CV30	0,078	± 0,015	2,4	± 0,5
S3-CV20	0,079	± 0,012	2,5	± 0,4

3.4.4 Měření ohybových vlastností

Ohybové vlastnosti zkušebních vzorků byly měřeny na víceúčelovém trhačím zařízení Hounsfield H10KT (viz. obr. 3.16) se snímací hlavou měřící do velikosti síly 500 N. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 178 [30].

Zkušební tělesa byla umístěna na dvě podpěry a uprostřed byla zatěžována konstantní rychlostí trnu, dokud deformace nedosáhla předem stanovené hodnoty. Naměřené hodnoty závislosti průběhu napětí na deformaci byly zaznamenány programem QMAT. Modul pružnosti v ohybu byl vypočten podle vztahu 3.4. Podmínky měření ohybových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.16 a výsledné střední hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou zobrazeny v tab. 3.17 až 3.18.

Tab. 3.16: Podmínky měření ohybových vlastností

metoda	stanovení ohyb. vl.
norma	ČSN EN ISO 178
rozměry těles	120 x 10 x 4 mm
rychlost zatěžování	2 mm/min
vzdálenost podpěr	64 mm
podmínky kondicionace	dle ČSN ISO 291



Obr. 3.16 Nástavec na měření ohybových vlastností na zařízení Hounsfield H10KT

$$E_f = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}} \quad (3.4)$$

Kde je:

$\varepsilon_{0,25}$... hodnota deformace 0,25%,

$\varepsilon_{0,05}$... hodnota deformace 0,05%,

$\sigma_{0,25}$... hodnota napětí při deformaci $\varepsilon_{0,25}$ [MPa],

$\sigma_{0,05}$... hodnota napětí při deformaci $\varepsilon_{0,05}$ [MPa].

Tab. 3.17: Střední hodnoty ohybových vlastností kompozitu s α -celulózovým plnivem

α - celulóza				
vzorek	σ_{fm} [MPa]		E_f [MPa]	
	x	s	x	s
F4 – α C10	39,7	$\pm 0,5$	1530,0	$\pm 47,7$
F4 – α C20	41,8	$\pm 0,8$	1404,0	$\pm 67,7$
F4 – α C30	41,1	$\pm 0,1$	1584,0	$\pm 51,8$
S3 - α C10	37,4	$\pm 0,8$	1327,5	$\pm 48,8$
S3 - α C20	37,6	$\pm 0,5$	1381,5	$\pm 37,6$
S3 - α C30	38,1	$\pm 0,9$	1413,0	$\pm 37,0$

Tab. 3.18: Střední hodnoty ohybových vlastností s plnivem CV
celulózová vlákna

vzorek	σ_{fM} [MPa]		E_f [MPa]	
	x	s	x	s
F4-CV10	39,7	$\pm 0,2$	1533,7	$\pm 39,7$
F4-CV20	43,5	$\pm 0,2$	1693,5	$\pm 18,4$
F4-CV30	46,2	$\pm 0,4$	1949,8	$\pm 45,4$
S3-CV20	41,7	$\pm 0,3$	1683,5	$\pm 29,9$

3.4.5 Měření hustoty

Měření hustoty zkušebních vzorků imerzní (hydrostatickou) metodou probíhalo dle normy ČSN EN ISO 1183-1 [31]. Použity byly digitální váhy AND G 300 (viz. obr. 3.17). Nejdříve byla stanovena hmotnost zkušebních vzorků umístěných na horní misce vahadla vah. Následně byla měřena hmotnost vzorků umístěných na spodní misce vahadla vah, která byla ponořena do imerzní kapaliny. Jako imerzní kapalina byl použit metylalkohol ($\rho = 790 \text{ kg/m}^3$). Střední hodnoty naměřených veličin včetně směrodatných odchylek jsou zobrazeny v tab. 3.19 až 3.20. Hustota zkušebních vzorků byla vypočítána dle následující rovnice:

$$\rho = \frac{m_{vz} \cdot \rho_{ik}}{m_{vz} - m_{vz,ik}} \cdot 10^3 \quad (3.5)$$

kde je:

m_{vz} ... hmotnost zkušební vzorku na vzduchu (g),

$m_{vz, ik}$... nekorigovaná hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině (g),

ρ_{ik} ... hustota imerzní kapaliny (g/cm^3).



Obr. 3.17 Digitální váhy AND G 300

Tab. 3.19: Střední hodnoty hustoty kompozitu s MFC plnivem

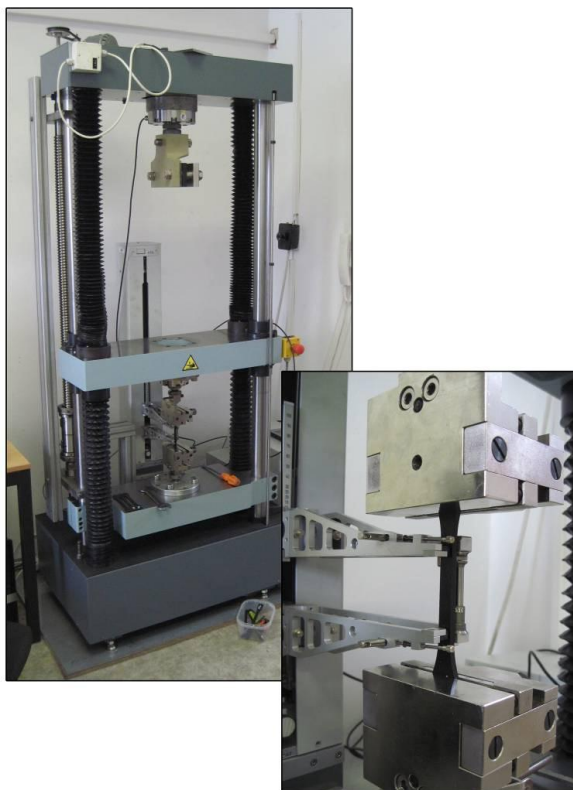
α- celulóza		
vzorek	ρ [kg.m ⁻³]	
	x	s
F4 – αC10	914,4	± 1,1
F4 – αC20	929,4	± 2,8
F4 – αC30	946,1	± 3,1
S3 - αC10	919,5	± 1,8
S3 - αC20	938,1	± 2,8
S3 - αC30	950,7	± 3,0

Tab. 3.20: Střední hodnoty hustoty kompozitu s plnivem CV

celulózová vlákna		
vzorek	ρ [kg.m ⁻³]	
	x	s
F4-CV10	946,8	± 1,2
F4-CV20	950,7	± 2,8
F4-CV30	988,5	± 0,8
S3-CV20	963,8	± 2,6

3.4.6 Měření tahových vlastností

Měření tahových vlastností probíhalo ve dvou fázích. Nejdříve byl na zkušebním zařízení TIRAtest 2300 (viz obr. 3.17) měřen modul pružnosti v tahu při rychlosti zatěžování 1 mm/min. Použita byla snímací hlava kalibrovaná na sílu 10 kN. Měření modulu pružnosti v tahu bylo omezeno maximální zatěžující silou 300 N.



Obr. 3.17 Zkušebním zařízením TIRAtest 2300

Druhá fáze, kdy byly měřeny ostatní tahové vlastnosti (napětí na mezi kluzu, poměrné prodloužení na mezi kluzu, napětí v tahu při přetržení, poměrné prodloužení při přetržení) byla provedena na víceúčelovém trhačím zařízení Hounsfield H10KT (viz obr. 3.18) se snímací hlavou kalibrovanou na sílu 10 kN při rychlosti zatěžování 50 mm/min. Měření probíhalo do okamžiku přetržení zkušebních vzorků. Postup obou měření byl proveden v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1 [25]. Podmínky měření tahových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.21.



Obr. 3.18 Pohled na uchycení vzorku do čelistí víceúčelového trhačího zařízení Hounsfield H10KT

Tab. 3.21: Podmínky měření tahových vlastností

metoda	stanovení tahových vl.
norma	ČSN EN ISO 527 - 1
rozměry těles	1A dle ISO 527
rychlost zatěžování	1 mm/min 50 mm/min
vzdálenost měřená průtahoměrem	50 mm
podmínky kondicionace	dle ČSN ISO 291

Zkušební vzorky byly upnuty do čelistí trhačího zařízení (viz. obr. 3.18). Na vzorky byl připevněn průtahoměr a následně byly tahově namáhány v podélné ose. Tahové namáhání bylo způsobeno pohybem horní čelisti předepsanou konstantní rychlostí vzhůru. Závislost změny délky vzorku na vyvinuté síle (resp. závislosti napětí na deformaci vzorku) byla měřena a řízena počítačem prostřednictvím softwaru QMAT. Střední hodnoty naměřených veličin a jejich směrodatné odchylky jsou uvedeny v tab. 3.22 až 3.23.

Tab. 3.22: Střední hodnoty tahových vlastností kompozitu s α -Celulózovým plnivem

α -celulóza								
vzorek	E_t [MPa]		$\sigma_y = \sigma_M$ [MPa]		$\varepsilon_y = \varepsilon_B$ [%]		σ_B [MPa]	
	x	s	x	s	x	s	x	s
F4 – α C10	1470,8	$\pm 94,4$	27,6	$\pm 0,2$	5,1	$\pm 0,2$	26,4	$\pm 0,4$
F4 – α C20	1601,2	$\pm 92,2$	27,4	$\pm 0,3$	4,4	$\pm 0,2$	26,8	$\pm 0,2$
F4 – α C30	1737,5	$\pm 24,7$	27,5	$\pm 0,4$	4,2	$\pm 0,5$	26,9	$\pm 0,4$
S3 – α C10	1334,4	$\pm 28,3$	26,6	$\pm 0,4$	5,2	$\pm 0,2$	26,4	$\pm 0,3$
S3 – α C20	1452,6	$\pm 71,8$	26,2	$\pm 0,8$	4,8	$\pm 0,6$	25,9	$\pm 0,8$
S3 – α C30	1526,9	$\pm 58,8$	26,4	$\pm 0,7$	4,7	$\pm 0,5$	26,2	$\pm 0,7$

Tab. 3.23: Střední hodnoty tahových vlastností kompozitu s plnivem CV

celulózová vlákna										
vzorek	E_t [MPa]		$\sigma_y = \sigma_M$ [MPa]		ε_y [%]		ε_B [%]		σ_B [MPa]	
	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s
F4-CV10	1698,3	$\pm 13,3$	28,4	$\pm 0,4$	5,3	$\pm 0,3$	8,0	$\pm 1,1$	27,7	$\pm 0,6$
F4-CV20	1594,8	$\pm 149,5$	30,5	$\pm 0,5$	4,1	$\pm 0,1$	6,5	$\pm 0,7$	29,9	$\pm 0,6$
F4-CV30	2196,7	$\pm 43,8$	33,5	$\pm 0,3$	4,6	$\pm 0,8$	5,0	$\pm 0,9$	33,5	$\pm 0,3$
S3-CV20	1764,0	$\pm 43,8$	29,7	$\pm 0,4$	4,4	$\pm 0,2$	5,1	$\pm 0,4$	29,5	$\pm 0,4$

3.4.7 DSC analýza

Pro stanovení přechodových teplot kompozitu (teploty tání a krystalizace) a jiných tepelných vlastností byla použita diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) (viz. obr. 3.19). Diferenční skenovací kalorimetrie spočívá v lineárním zahřívání vzorku, kdy měříme rozdíl rychlosti ohřevu mezi zkoumaným vzorkem a referenční vzorkem (prázdnou hliníkovou kapslí).

Ze středu zkušebních těles (průřez: 10 x 4 mm) byly nejdříve odebrány vzorky, které se následně upravily na mikrotomu (viz obr. 3.20). Odebrání zkušebních těles probíhalo vždy na stejném místě zkušebního tělesa, aby byla zachována přesnost měření. Tyto vzorky byly zváženy (viz tab. 3.24), poté umístěny do hliníkové kapsle a následně vloženy do přístroje.

Měření zkušebních vzorků bylo provedeno v inertoní atmosféře (dusíku) zabráňující oxidaci vzorků. Inertoní atmosféra zajišťuje také odvod produktů vznikajících při zahřívání vzorku a zvyšuje se tak kvalita měření. Teplo, vyjádřené jako množství elektrické energie potřebné k ohřevu vzorků (10°C/min), bylo vyhodnocováno v závislosti na teplotě v podobě DSC křivek (viz. obr. 3.20) a zaznamenáno v PC.

Extrémy (peaky) průběhu křivek udávají teplotu tání a teplotu krystalizace, plochy pod křivkami pak znázorňují rozdíl entalpií tání a krystalizace (viz obr. 3.20).

Naměřené hodnoty tepelných vlastností jsou uvedeny v tab. 3.25. Vzhledem k časové náročnosti měření a primárnímu zájmu o hodnoty s MFC plnivem nebyla provedena DSC analýza pro vzorky s plnivem DCV.



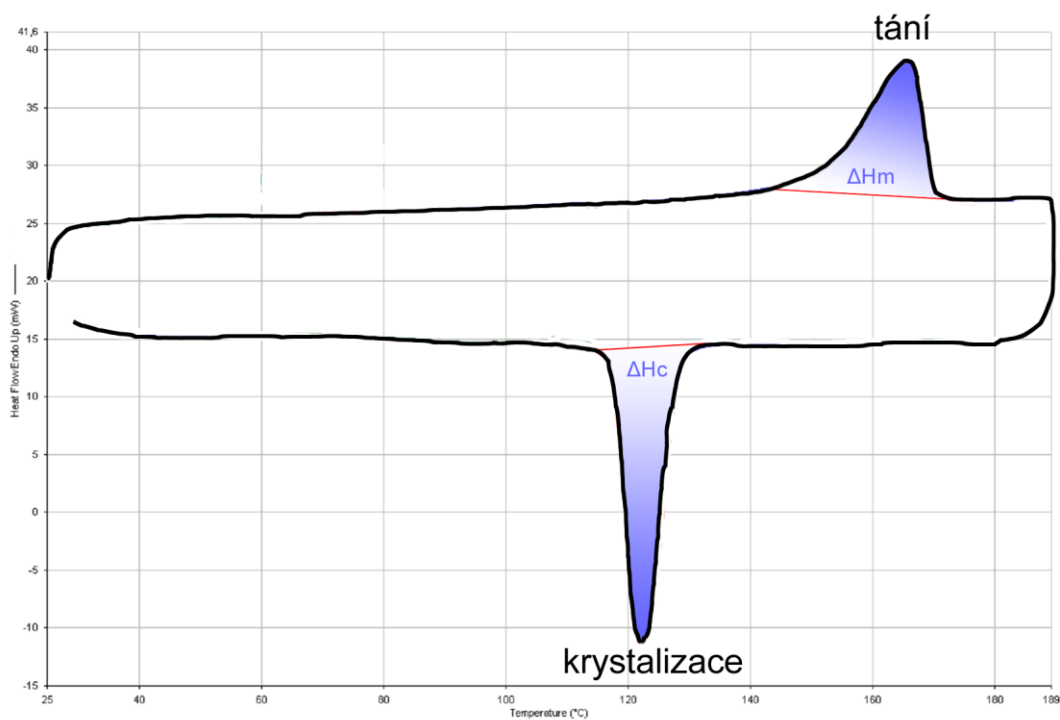
Obr. 3.19 DSC analyzátor s kapslemi a přípravkem pro jejich zalisování



Obr. 3.20 Mikrotom LEICA RM2255

Tab. 3.24: Navážka vzorků pro DSC s α -Celulózovým plnivem

α - celulóza						
vzorky	F4- α C 10	F4- α C 20	F4- α C 30	S3- α C 10	S3- α C 20	S3- α C 30
hmotnost [mg]	10,25	10,10	10,20	10,15	10,00	10,00



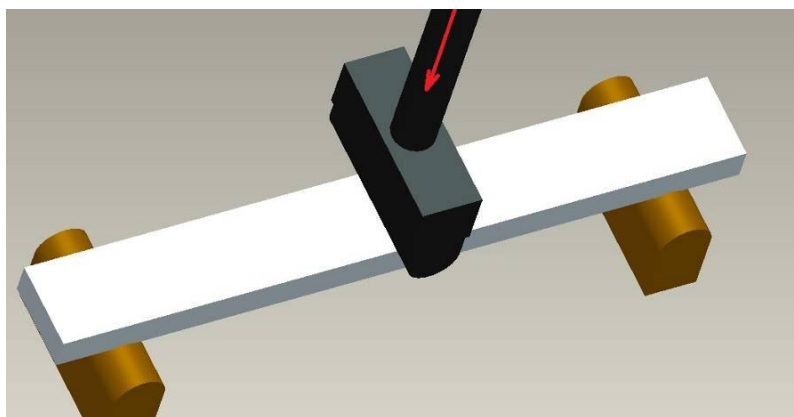
Obr. 3.21 Typický průběh DSC křivek pro termoplastické polymery

Tab. 3.25: Naměřené teploty tání a krystalizace a jím příslušející entalpie pro α -Celulózové plnivo

α - celulóza				
vzorek	T_m [°C]	ΔH_m [Jg ⁻¹]	T_c [°C]	ΔH_c [Jg ⁻¹]
F4 – α C10	165,6	76,6	122,5	95,1
F4 – α C20	165,6	76,3	122,3	94,1
F4 – α C30	165,6	74,0	123,3	88,0
S3 - α C10	164,9	79,2	124	97,4
S3 - α C20	164,4	72,3	124	92,1
S3 - α C30	164,6	75,9	124	92,5

3.4.8 Měření teploty průhybu při zatížení (HDT)

Podstatou metody je namáhání zkušební tělesa standardních rozměrů konstantním zatížením v ohybu v přednostní poloze na plocho (varianta A) je zobrazeno na obr. 3.22. Účelem zkoušky je dosažení předepsané hodnoty napětí v ohybu (1,8 MPa) v krajním vlákně zkušební vzorku. Měření probíhá při stále se zvyšující teplotě (120 °C/h) a měří se teplota, při níž zkušební těleso dosáhne smluvního průhybu, který odpovídá definovanému přírůstku deformace v ohybu. Postup měření probíhal dle normy ČSN EN ISO 75 [32].

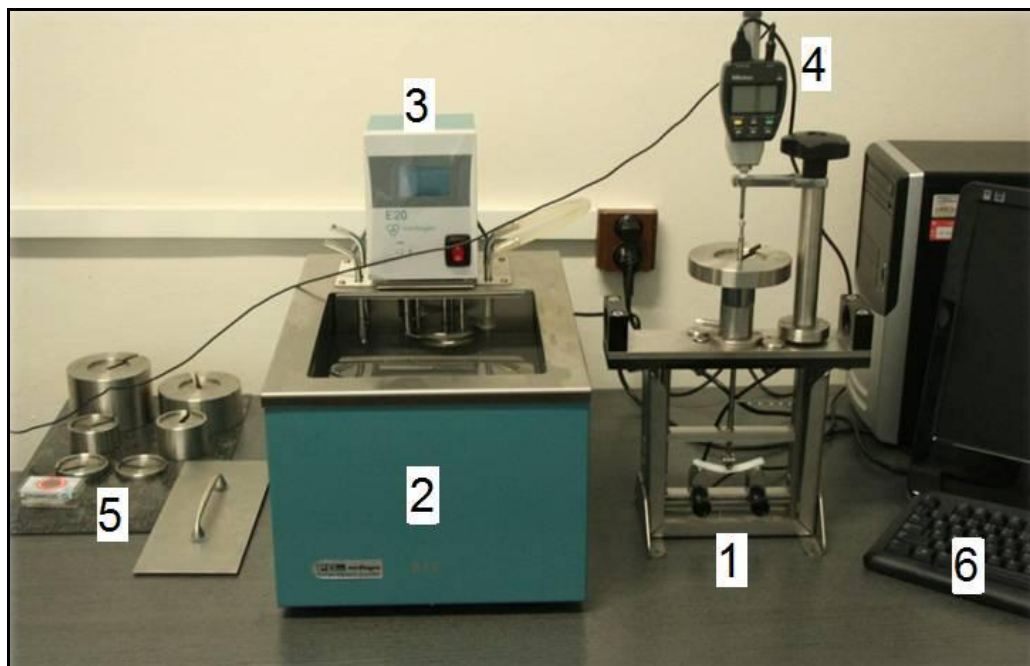


Obr. 3.22 Princip měření metody stanovení teploty průhybu při zatížení [33]

Vzorky byly umístěny na podpěry zkušebního zařízení do olejové lázně (viz. obr. 3.23). Pomocí počítače pak byly v programu Matlab nastaveny podmínky zkoušení ohybových vlastností (viz. tab. 3.26) a následně bylo spuštěno měření. Zaznamenané hodnoty teploty průhybu při zatížení jsou uvedeny v tab. 3.27. Vzhledem k časové náročnosti měření a primárnímu zájmu hodnoty s α -celulózovým plnivem plnivem nebylo provedeno měření průhybu při zatížení pro vzorky s plnivem CV stejně jako u DSC analýzy.

Tab. 3.26: Podmínky měření teploty průhybu při zatížení

metoda	HDT
norma	ČSN EN ISO 75
metoda	A
rozměry těles	80 x 10 x 4 mm
rychlost ohřevu	120°C/hod
napětí v ohybu krajního vlákna	1,8 Mpa
vzdálenost podpěr	64 mm
závaží	0,34 kg
podmínky kondicionace	dle ČSN ISO 291



Obr. 3.23 Měřicí sestava pro stanovení odolnosti plastů vůči vysokým teplotám

1 – měřicí přípravek, 2 – korozivzdorná nádoba, 3 – cirkulační termostat, 4 – digitální úchylkoměr, 5 – sada závaží, 6 – PC
[33]

Tab. 3.27: Naměřené teploty průhybu při zatížení pro kompozity s α -celulózovým plnivem

α - celulóza	
vzorek	T_{ff} [°C]
F4 – α C10	63,63
F4 – α C20	62,88
F4 – α C30	63,08
S3 - α C10	56,15
S3 - α C20	62,61
S3 - α C30	62,59

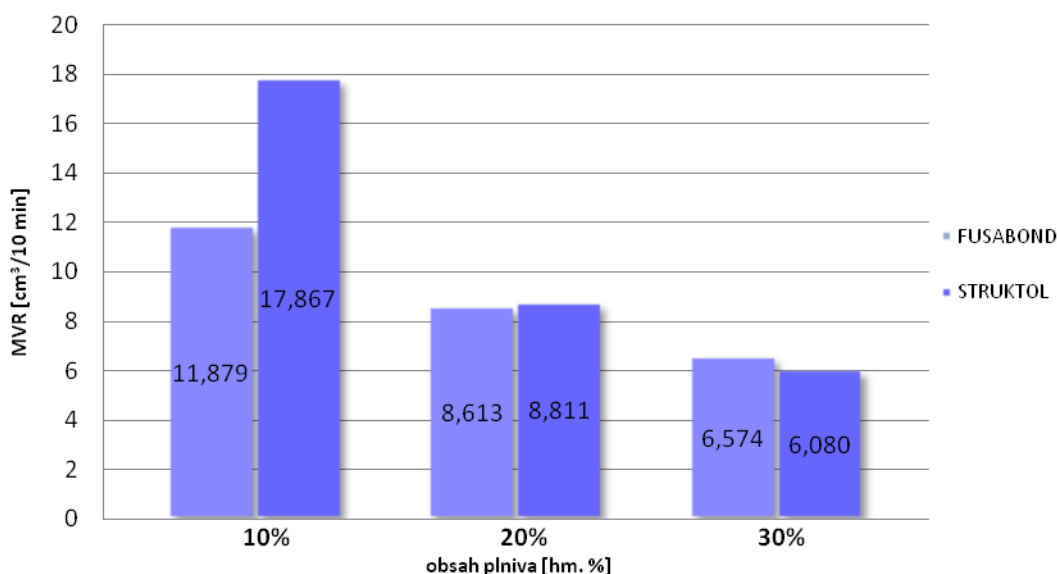
4 VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Z hodnot získaných na základě experimentálního měření v předešlé kapitole byly sestaveny pro každé měření (mimo diferenční skenovací kalorimetrie a teploty průhybu při zatížení, které byly měřeny pouze pro α -celulózové plnivo) dva typy grafů, které byly sestaveny ze středních hodnot naměřených veličin. Vyhodnocení bylo provedeno vždy v tomto pořadí:

- Vlivu typu aditiva na vlastnosti kompozitu s 10, 20 a 30% obsahem α - celulózových vláken.
- Vlivu různých rozměrů celulózového plniva (α - celulózové mikrofibrily a namletá papírenská celulózová vlákna) o stejném obsahu (20%) na vlastnosti kompozitu.

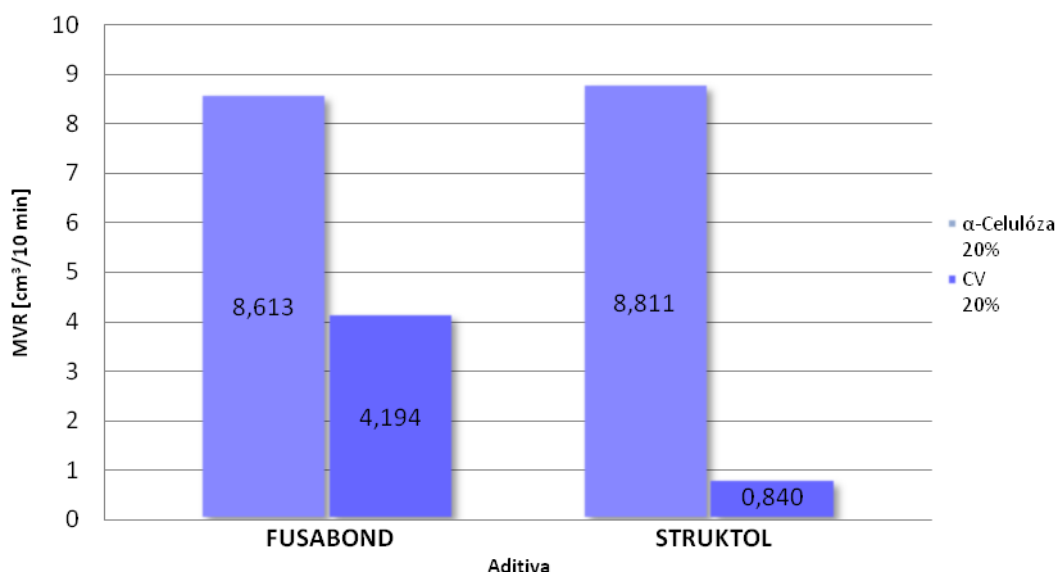
4.1 Vyhodnocení objemového (MVR) indexu toku taveniny

Z naměřených a vypočtených středních hodnot objemového indexu toku taveniny byly sestaveny dva grafy závislostí. Závislost MVR na 10, 20 a 30 % obsahu α - celulózových vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL (viz. obr 4.1) a závislost MVR na typu aditiva pro 20 % α -celulózových a 20 % namletých celulózových vláken (viz. obr 4.2).



Obr. 4.1 Závislost MVR na obsahu α - celulózových vláken u různých typů aditiv

Nejlepší hodnoty objemového indexu toku taveniny vykazuje kompaund (granulát kompozitu) s aditivem STRUKTOL a 10% obsahem α -celulózo plniva. Kompaund s aditivem STRUKTOL by oproti tomu s FUSABONDEM měl vykazovat lepší zpracovatelské vlastnosti vzhledem k horšímu vytváření vazebných sil mezi polymerem a plnivem. Tento předpoklad však splňují pouze kompaundy s 10 a 20 % obsahem α - celulózového plniva. Dle předpokladu se tokové vlastnosti zhoršují se zvyšujícím se obsahem vláknitého plniva. U aditiva STRUKTOL klesá hodnota MVR exponenciálně a u FUSABONDU lineárně.

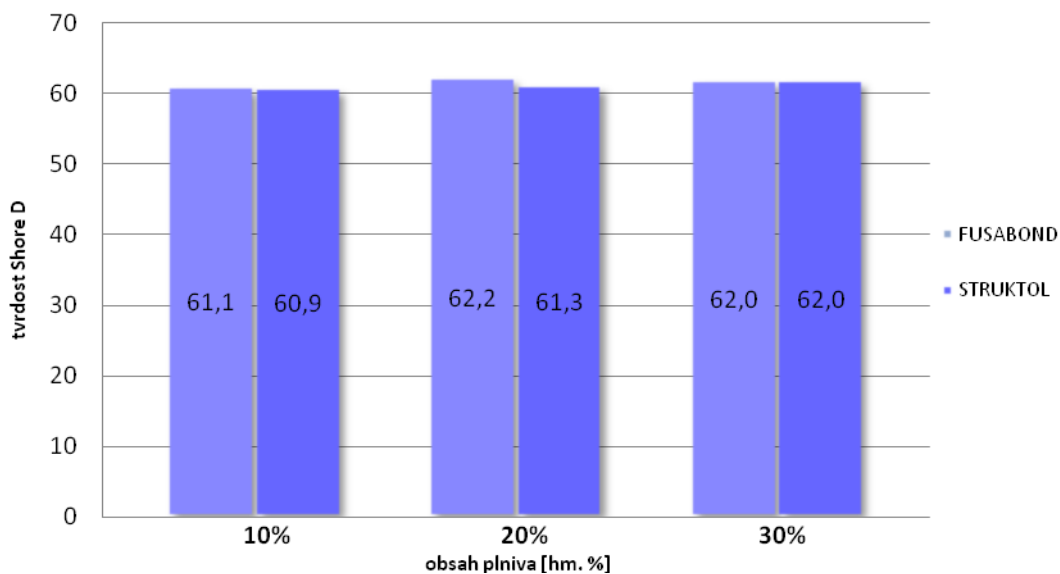


Obr. 4.2 Závislost MVR na typu aditiva pro různé rozměry celulózových vláken

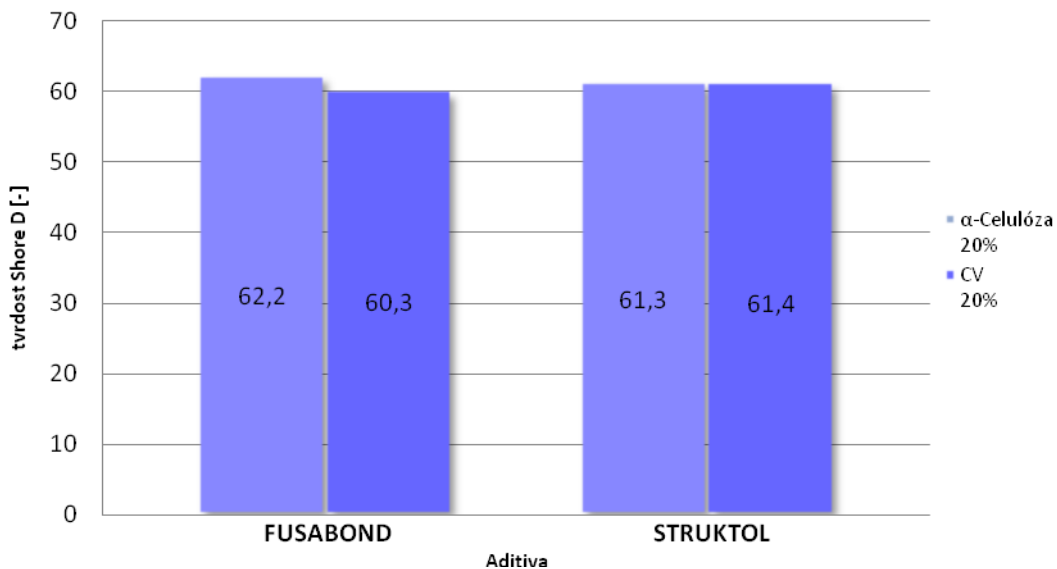
Dle předpokladu vykazuje kompaund s namletými celulózovými vlákny oproti mikrofibrilárním (α - celulóza) mnohem horší tokové vlastnosti. Je to způsobeno většími rozměry a především délkou vláken. U kompaundů plněných α - celulózovým plnivem nevykazuje typ aditiva téměř žádný vliv na zhoršení či zlepšení tokových vlastností. Oproti tomu kompaund s namletými CV vykazuje výrazně horší tokové vlastnosti. S aditivem STRUKTOL jsou naměřené hodnoty extrémně nízké.

4.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Shore D

Ze středních hodnot tvrdosti Shore D byly stanoveny dva typy závislostí. Závislost tvrdosti Shore D na 10, 20 a 30 % obsahu α -celulózových vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL (viz. obr 4.3) a závislost tvrdosti Shore D na typu aditiva pro 20 % α -celulózových a 20 % namletých celulózových vláken (viz. obr 4.4).



Obr. 4.3 Závislost tvrdosti Shore D na obsahu α -celulózových vláken u různých typů aditiv



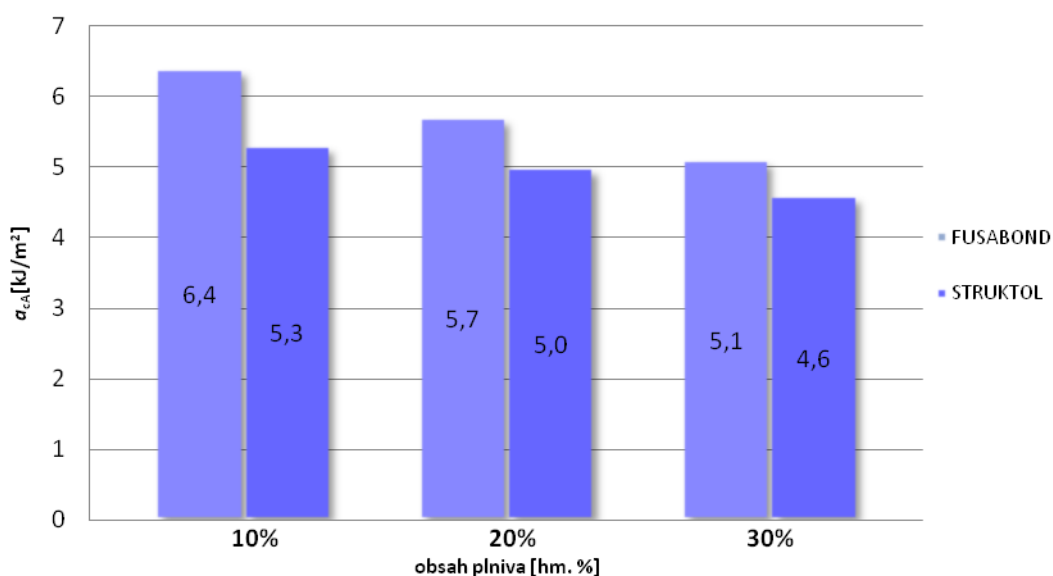
Obr. 4.4 Závislost tvrdosti Shore D na typu aditiva pro různé rozměry celulózových vláken

Střední hodnoty tvrdosti Shore D jsou u obou vyhodnocení téměř identické. Obsah a rozměry celulóзовých vláken, stejně tak jako typ aditiva má na hodnoty tvrdosti jen velice nepatrný vliv.

4.3 Vyhodnocení vrubové houževnatosti metodou Charpy

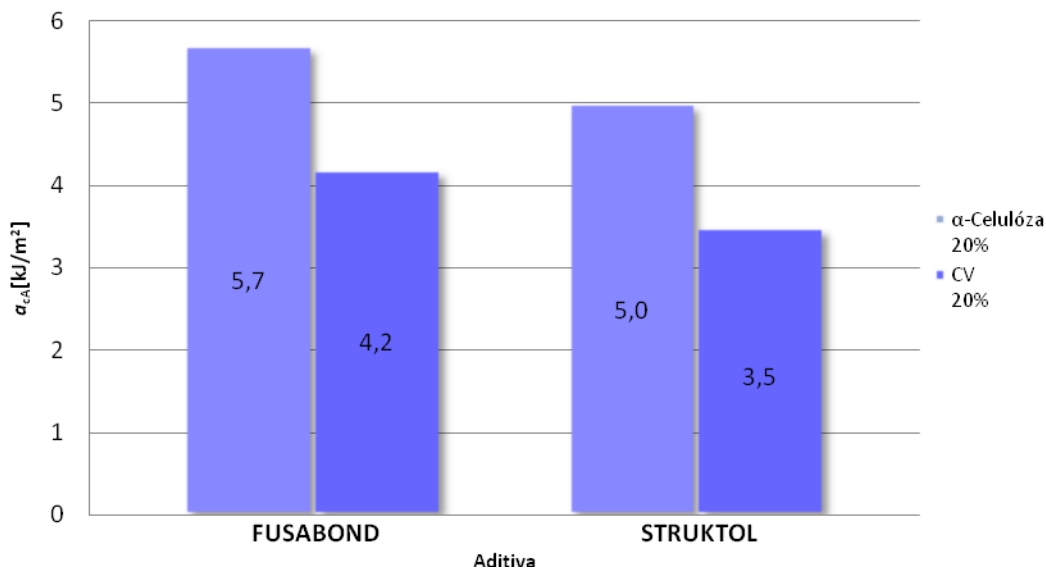
Z naměřených a vypočtených středních hodnot vrubové houževnatosti byly sestaveny grafy následujících závislostí. Závislost vrubové houževnatosti na 10, 20 a 30 % obsahu α - celulóзовých vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL při kondicionaci na teplotu 23 °C (viz. obr 4.5) a -35 °C (viz. obr 4.7). Dále pak závislost vrubové houževnatosti na typu aditiva pro 20 % α -celulóзовých a 20 % namletých celulóзовých vláken při teplotách 23 °C (viz. obr. 4.6) a -35 °C (viz. obr. 4.8).

▪ **Teplota: +23°C**



Obr. 4.5 Závislost vrubové houževnatosti na obsahu α - celulóзовých vláken u různých typů aditiv při teplotě 23°C

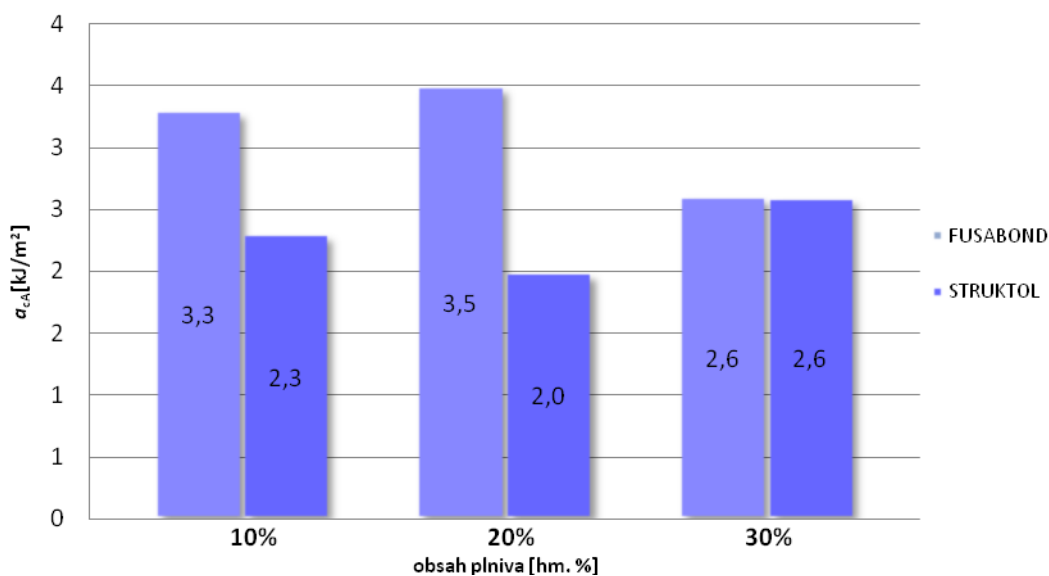
Z naměřených výsledků a jejich středních hodnot při kondicionaci na pokojovou teplotu vyplývá, že vzorky vyztužené α - celulóзовými vlákny s aditivem FUSABOND vykazují vyšší hodnoty vrubové houževnatosti oproti těm s aditivem STRUKTOL. Hodnoty vrubové houževnatosti lineárně klesají u obou typů aditiv se zvyšujícím se obsahem vláken. Nejvyšších hodnot vrubové houževnatosti dosáhl kompozit s aditivem FUSABOND a 10% α - celulóзовým plnivem.



Obr. 4.6 Závislost vrubové houževnatosti na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken při teplotě 23°C

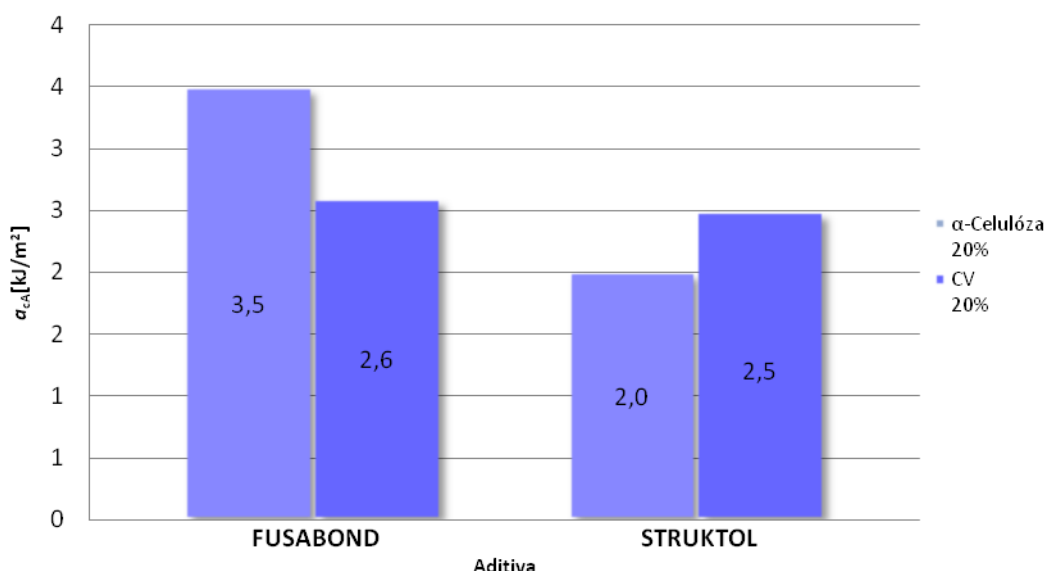
Vrubová houževnatost je vzorků s α- celulóзовým plnivem vyšší hodnoty oproti plnivu CV. Stejně tak naměřené hodnoty pro aditivum FUSABOND vykazují oproti aditivu STRUKTOL vyšší hodnoty vrubové houževnatosti při kondicionaci na pokojové teploty. FUSABOND tak dle předpokladu vytváří pevnější vazbu a α- celulóзовé plnivo vykazuje lepší rázové vlastnosti.

▪ Teplota: -35°C



Obr. 4.7 Závislost vrubové houževnatosti na obsahu α- celulóзовých vláken u různých typů aditiv při teplotě -35°C

Při kondicionaci na teploty pod bod mrazu vykazuje nejvyšší hodnotu vrubové houževnatosti kompozit plněný 20% α - celulóзовých vláken s aditivem FUSABOND. Ochlazením vzorků došlo k nerovnoměrnému poklesu jednotlivých hodnot vrubové houževnatosti. Tento pokles je dán kondicionací do záporných hodnot, kde mnohem více záleží na místě přeražení vzhledem k tomu, že vlákna nejsou vždy rovnoměrně dispergována v polymerní matrici a vytváří místa se shluky, které pak výrazně ovlivňují rázové vlastnosti kompozitu. Největší pokles vykazuje hodnota u kompozit plněného 10% α - celulóзовých vláken a aditiva FUSABOND, nejméně pak u aditiva STRUKTOL s 30% α - celulóзовých vláken. Aditivum STRUKTOL vykazuje o třetinu nižší vrubovou houževnatost při minusových teplotách pro 10 a 20% obsah plniva.

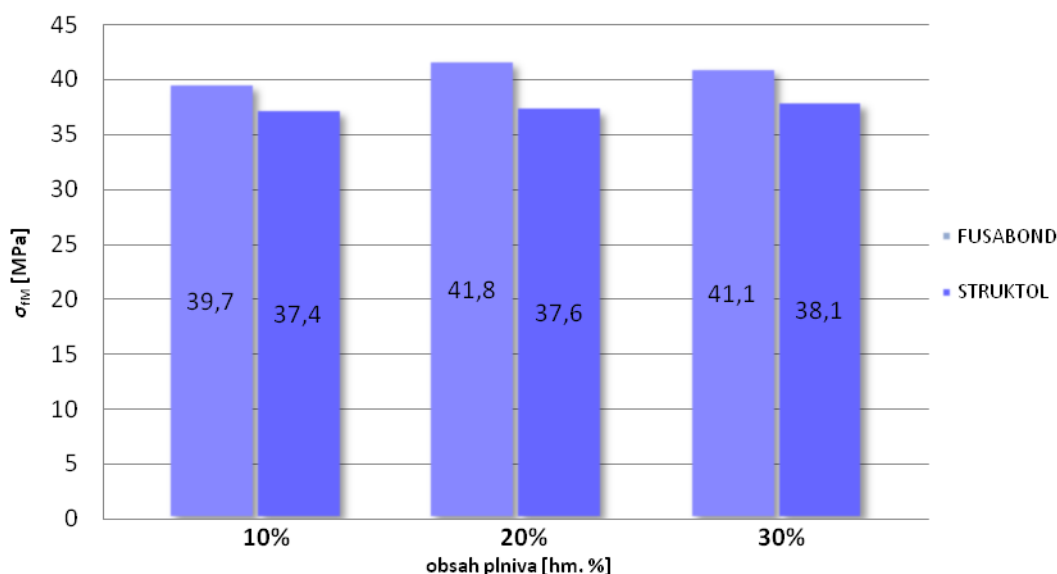


Obr. 4.8 Závislost vrubové houževnatosti na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken při teplotě -35°C

Opět dochází k nerovnoměrnému poklesu vrubové houževnatosti. Nejvyšší hodnoty vykazují kompozity z α - celulóзовými vlákny a aditivem FUSABOND. Nejnižší hodnoty pak má opět kompozity z α - celulóзовými vlákny a aditivem STRUKTOL.

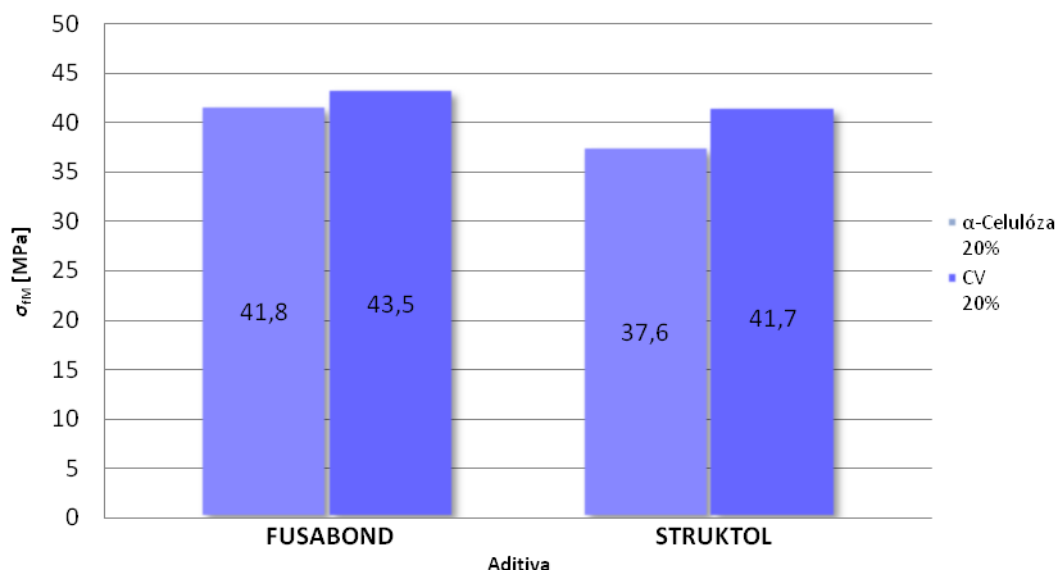
4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností

Ze středních hodnot modul pružnosti a pevnosti v ohybu byly stanoveny dva typy závislostí. Závislost pevnosti (viz. obr 4.9) a modul pružnosti (viz. obr 4.11) v ohybu na 10, 20 a 30 % obsahu α - celulóзовých vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL, dále pak závislost pevnosti (viz. obr 4.10).a modul pružnosti (viz. obr 4.12). na typu aditiva pro 20 % α -celulóзовých a 20 % namletých celulóзовých vláken.



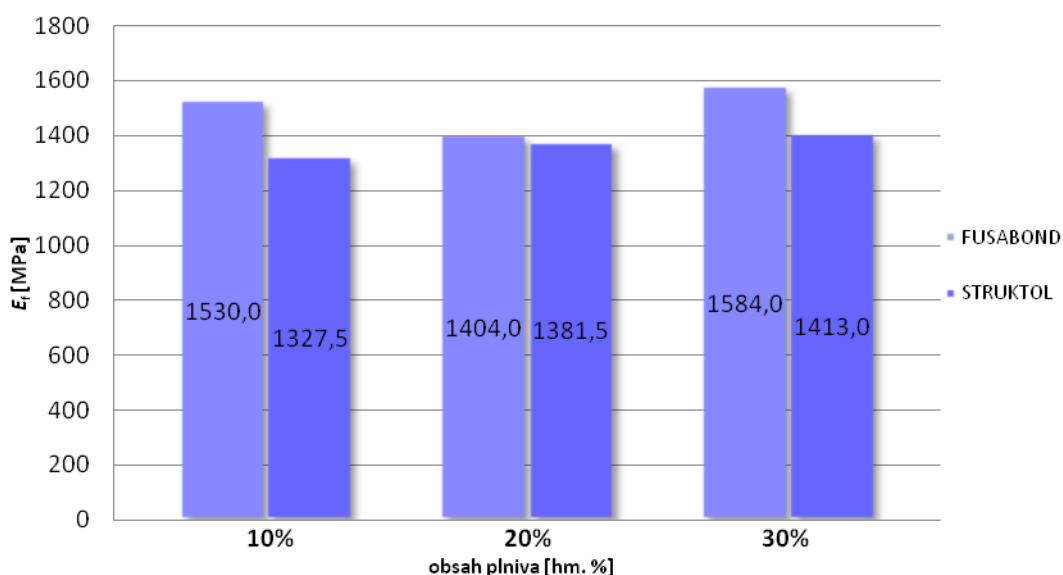
Obr. 4.9 Závislost pevnosti v ohybu na obsahu α - celulóзовých vláken u různých typů aditiv

Z naměřených hodnot vyplývá, že nejvyšších hodnot pevnosti v ohybu bylo dosaženo u kompozitu s obsahem 20% α - celulóзовých vláken a aditivem FUSABOND. Aditivum FUSABOND oproti STRUKTOLU vykazuje v celém rozsahu vyšší hodnoty pevnosti v ohybu.



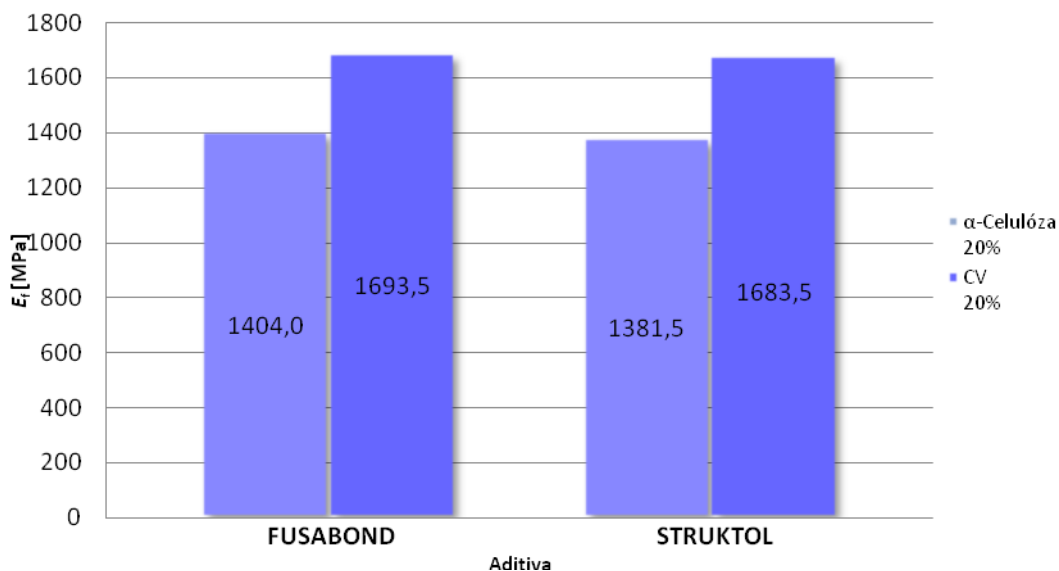
Obr. 4.10 Závislost pevnosti v ohybu na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

Při porovnání plniva namletých celulóзовých vláken a mikrofibibrilární α - celulózy vykazují dle předpokladů vyšší hodnoty materiály s delšími vlákny, tedy CV. Hůře se při ohybu díky jejich délce vytrhávají z polymerní matrice. Nejvyšších hodnot pak bylo dosaženo opět s aditivem FUSABOND.



Obr. 4.11 Závislost modulu pružnosti v ohybu na obsahu α - celulóзовých vláken u různých typů aditiv

Nejvyššího modulu pružnosti v ohybu bylo dosaženo u 30% obsahu plniva s aditivem FUSABOND. FUSABOND opět vykazuje mírně vyšší hodnoty v porovnání s aditivem STRUKTOL.

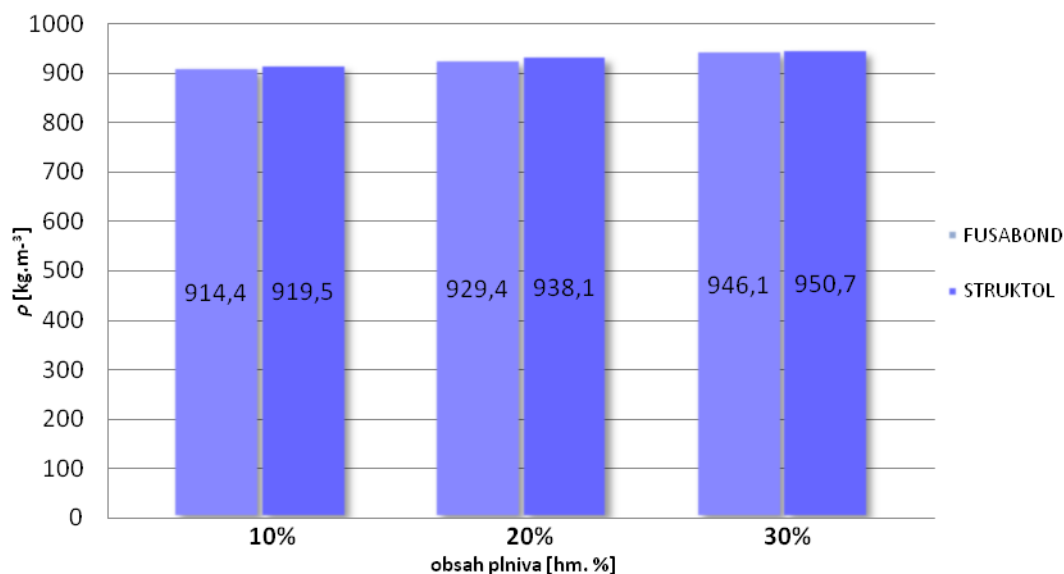


Obr. 4.12 Závislost modulu pružnosti v ohybu na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

Vyšších hodnot modulu pružnosti v ohybu bylo opět dosaženo u materiálu s namletými celulóзовými vlákny. Nejvyšších hodnot pak bylo dosaženo opět u aditiva FUSABOND.

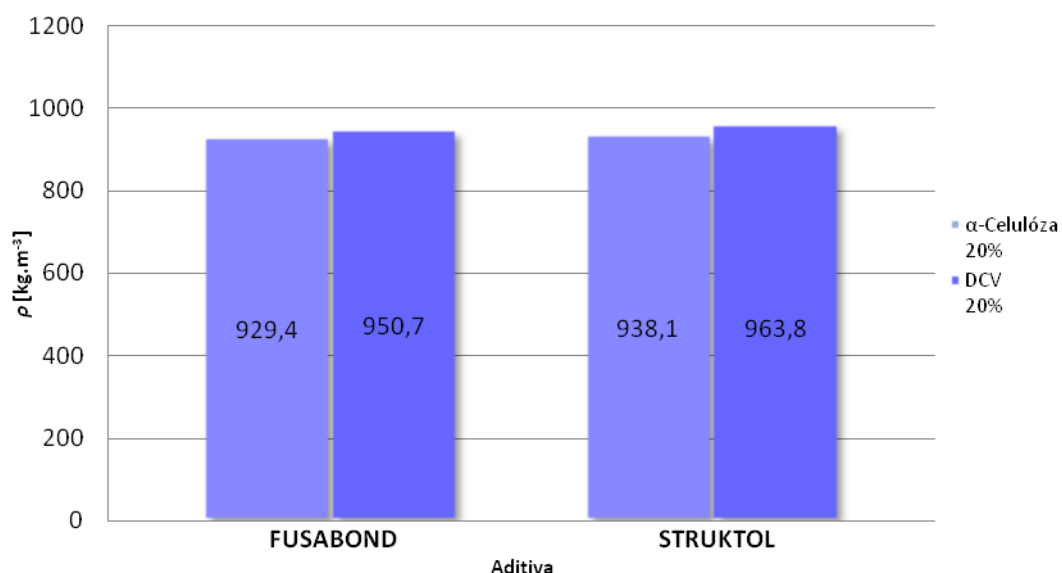
4.5 Vyhodnocení hustoty

Z vypočtené hustoty a jejich středních hodnot pro jednotlivé vzorky byly sestrojeny grafy závislosti hustoty na 10, 20 a 30 % obsahu α- celulóзовých vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL (viz. obr 4.13). Dále pak závislost tvrdosti hustoty na typu aditiva pro 20 % α-celulóзовých a 20 % namletých celulóзовých vláken (viz. obr 4.14).



Obr. 4.13 Závislost hustoty na obsahu α - celulóзовých vláken u různých typů aditiv

Při srovnání naměřených hodnot u α - celulóзовých vláken se musí konstatovat, že vliv aditiva na hustotu má velice nepatrný vliv. Mírně vyšších hodnot bylo dosaženo u aditiva STRUKTOL. Hodnoty lineárně stoupají se zvětšujícím se obsahem plniva.



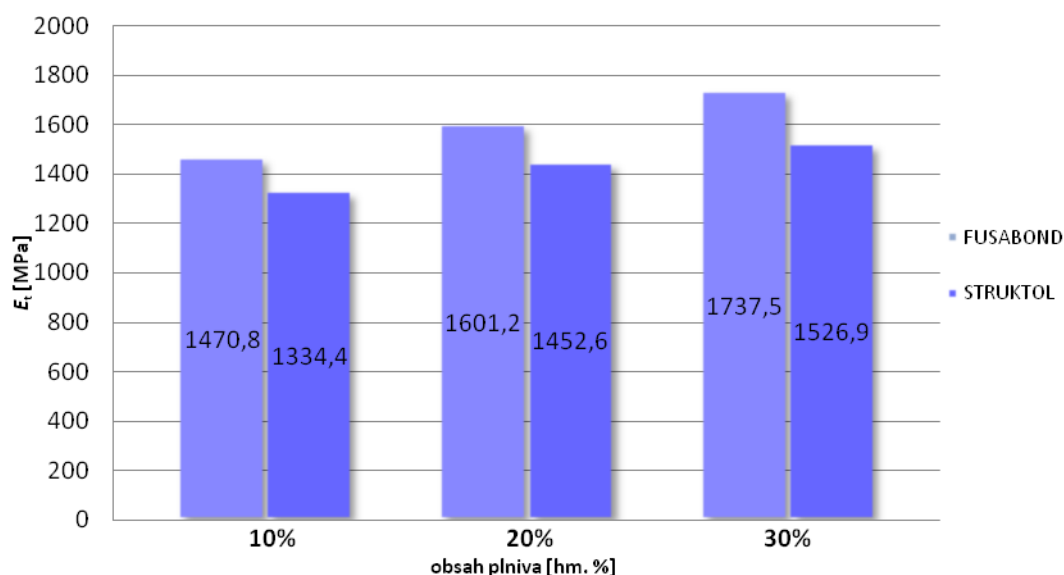
Obr. 4.14 Závislost hustoty na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

Z porovnání α - celulóзовých vláken a namletých CV vyplývá, že CV vykazují vyšší hustotu. Vyšší hustota je zapříčiněna složením vláken,

α - celulóza je zbavena všech příměsí a jedná se tak o čistá mikrofibrilární celulózová vlákna, zatímco namletá papírenská celulóza může obsahovat další příměsí jako je pektin a lignin, které zvyšují hustotu vláken.

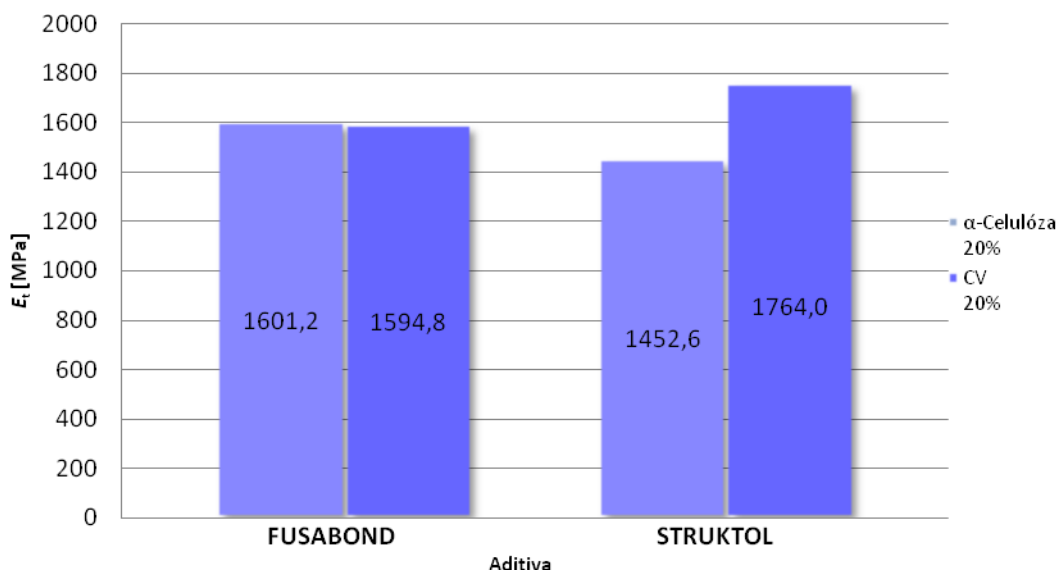
4.8 Vyhodnocení tahových vlastností

Ze středních hodnot modul pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a napětí při přetržení byly sestaveny jejich závislosti na 10, 20 a 30 % obsahu α - celulózových vláken pro aditiva FUSABOND a STRUKTOL (viz. obr. 4.15, obr. 4.17 a obr. 4.19). Dále pak jejich závislost na typu aditiva pro 20 % α -celulózových a 20 % namletých celulózových vláken (viz. obr. 4.16, obr. 4.18 a obr. 4.20).



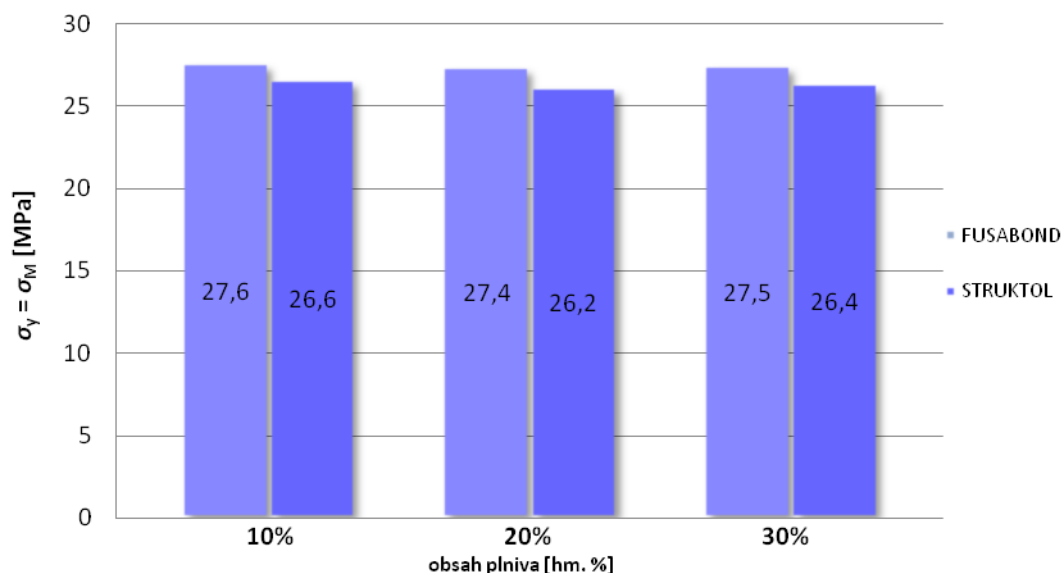
Obr. 4.15 Závislost modul pružnosti v tahu na obsahu α - celulózových vláken u různých typů aditiv

Nejvyššího modul pružnosti v tahu bylo dosaženo dle předpokladu u 30 % obsahu plniva s aditivem FUSABOND. Kompozity s aditivem FUSABOND dle předpokladů vykazují vyšší hodnoty modulu pružnosti oproti aditivu STRUKTOL. Modul pružnosti u obou aditiv rovnoměrně stoupá se zvyšujícím se obsahem plniva.



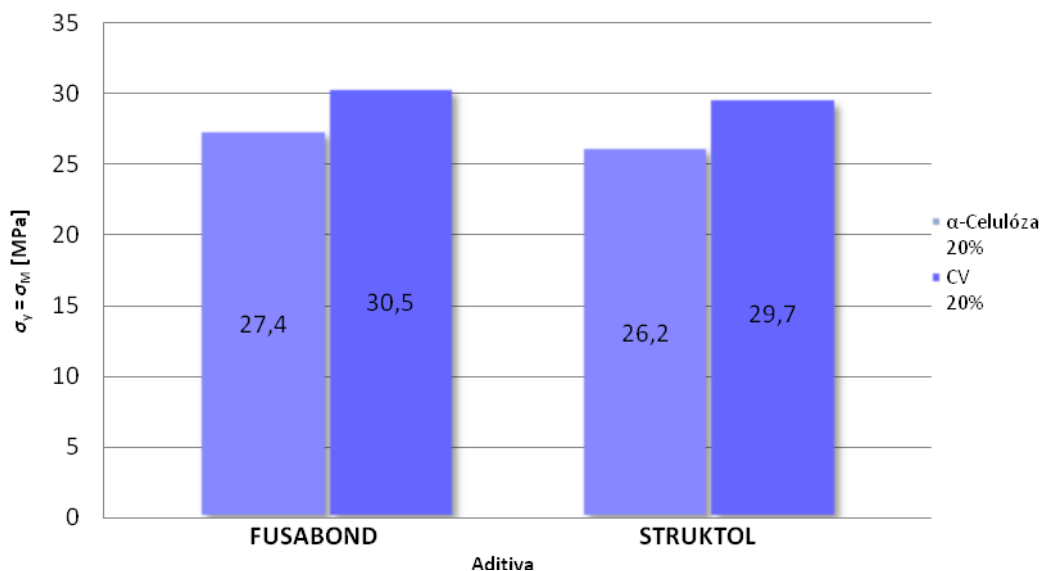
Obr. 4.16 Závislost modul pružnosti v tahu na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

Při porovnání modulu pružnosti v tahu u α - celulóзовého plniva a namletých CV, vykazuje nejvyšší hodnoty kompozit s namletými CV a aditivem STRUKTOL. V předešlých měřeních vykazovaly lepší hodnoty mechanických vlastností kompozity s aditivem FUSABOND. Jedná se tak pravděpodobně o chybu měření.



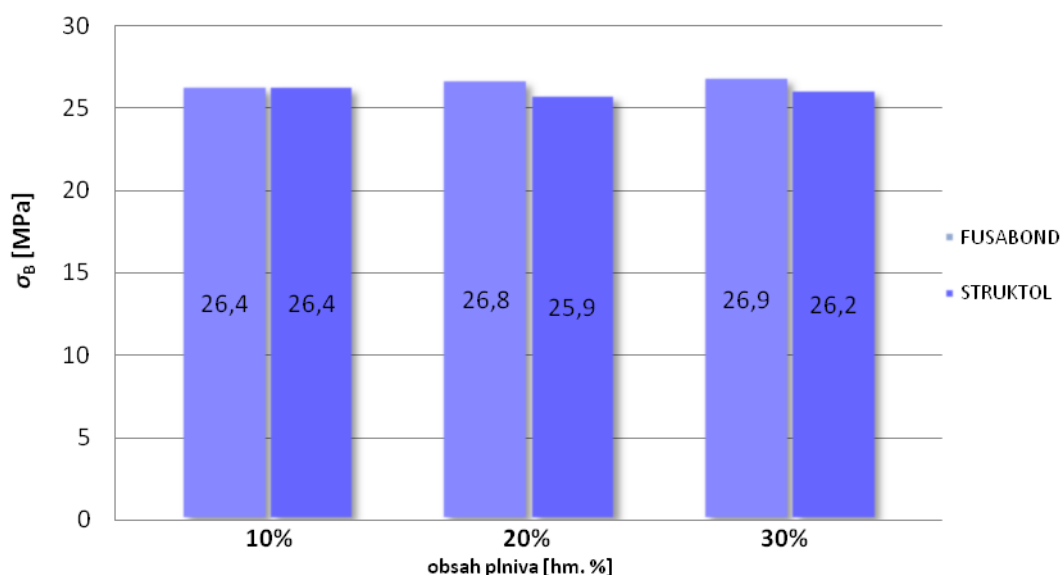
Obr. 4.17 Závislost meze pevnosti v tahu na obsahu α - celulóзовých vláken u různých typů aditiv

Z naměřených hodnot vyplývá, že nejvyšších hodnot pevnosti bylo dosaženo u kompozitu s aditivem FUSABOND. Hodnoty pevnosti v tahu jsou vzhledem k různému obsahu plniva téměř identické.



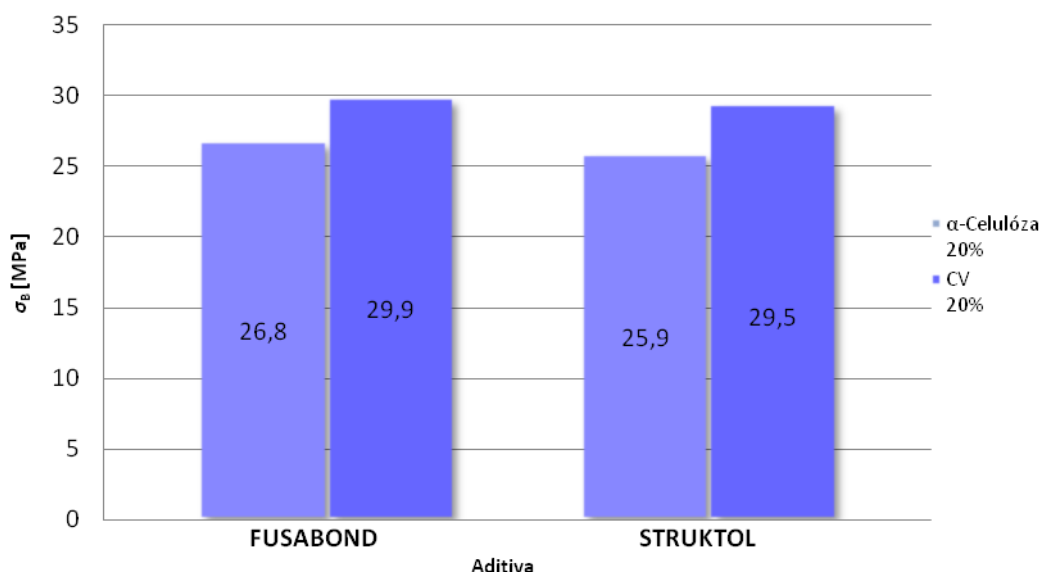
Obr. 4.18 Závislost meze pevnosti v tahu na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

Z porovnání meze pevnosti v tahu pro různé rozměry vláken lépe vychází namletá CV. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo pro aditivum FUSABOND.



Obr. 4.19 Závislost napětí při přetržení na obsahu α- celulóзовých vláken u různých typů aditiv

Z naměřených hodnot napětí při přetržení vyplývá, že nejvyšších hodnot pevnosti bylo dosaženo u kompozitu s aditivem FUSABOND. Hodnoty napětí při přetržení jsou vzhledem k různému obsahu plniva téměř identické.

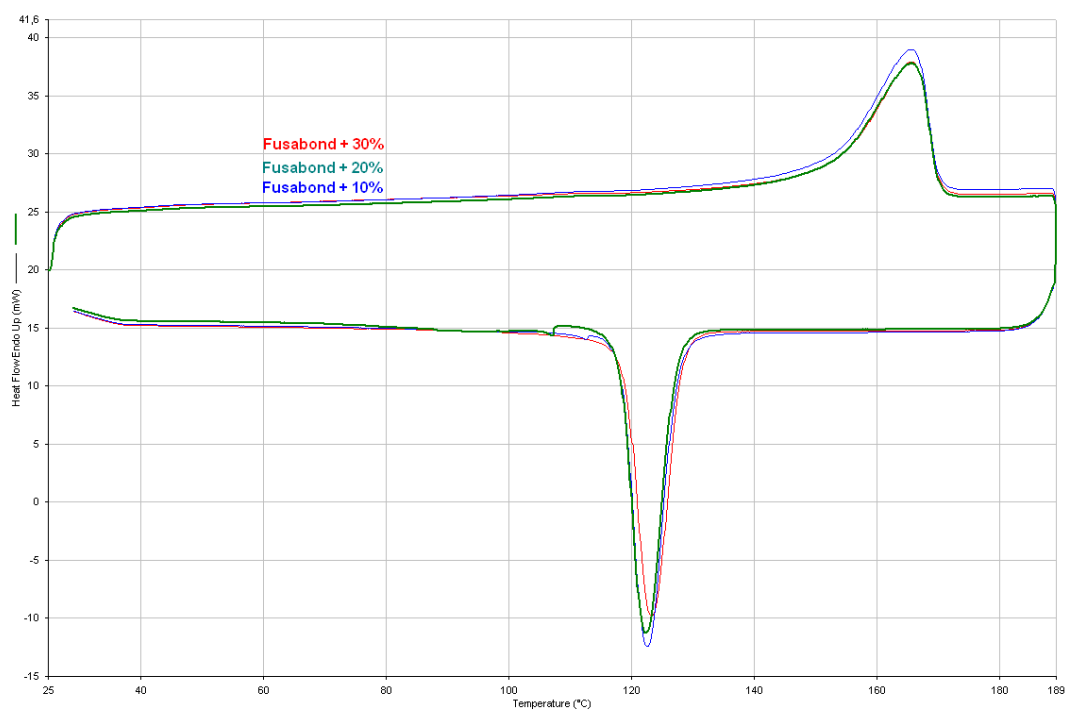


Obr. 4.20 Závislost napětí při přetržení na typu aditiva pro různé rozměry celulóзовých vláken

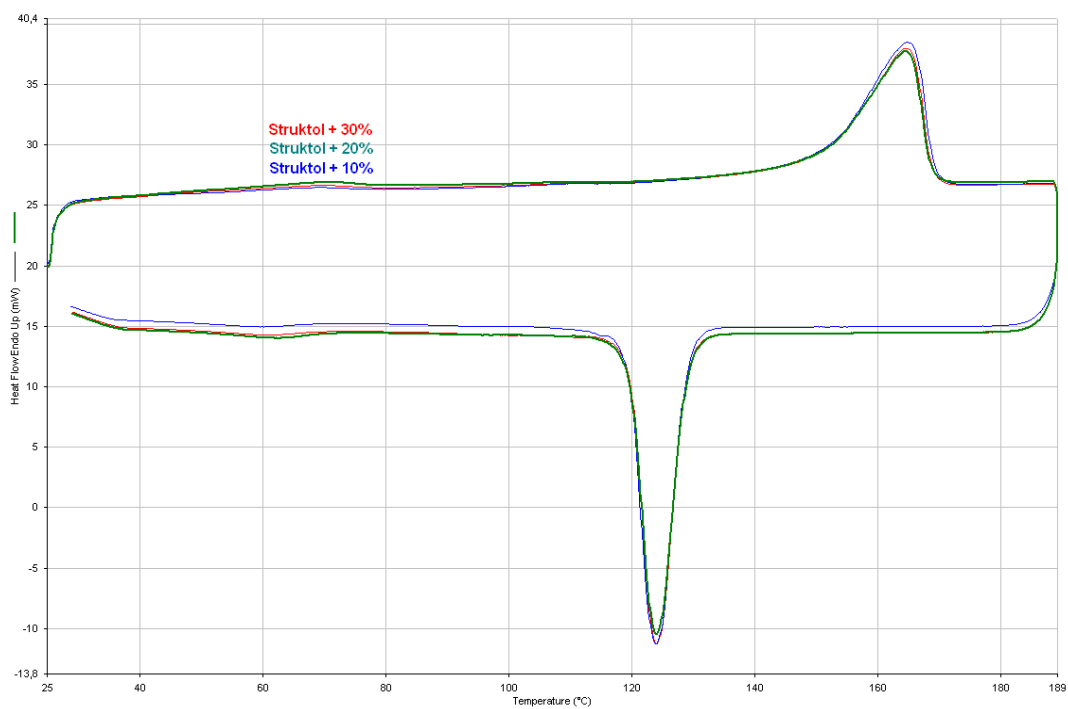
Z porovnání napětí při přetržení pro různé rozměry vláken vychází lépe namletá CV. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo pro aditivum FUSABOND.

4.6 Vyhodnocení DSC

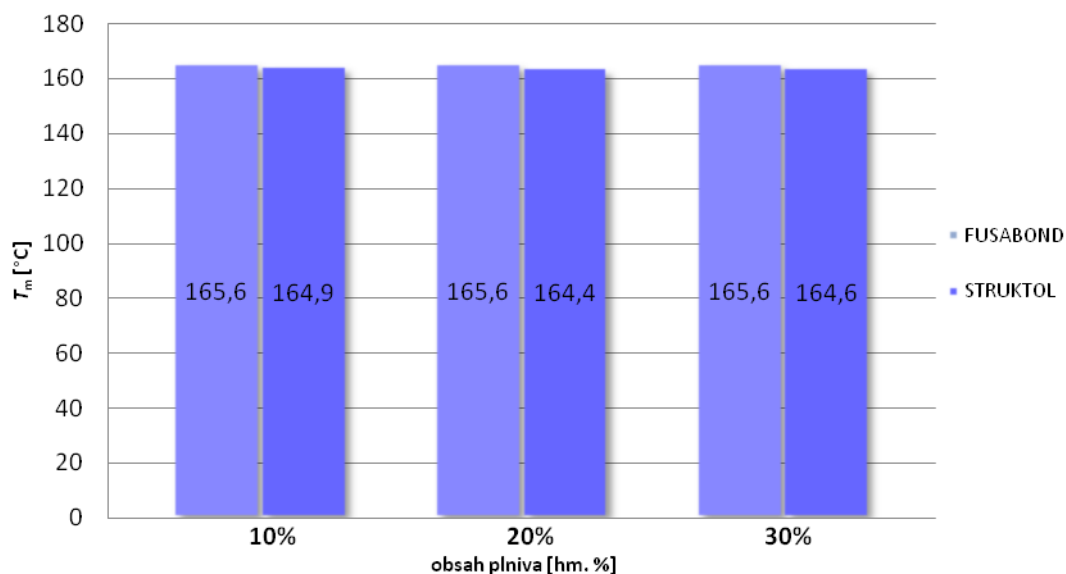
Vyhodnocení diferenční skenovací kalorimetrie bylo provedeno z výše zmíněných důvodů pouze pro kompond s 10, 20 a 30 % obsahem α- celulóзовého plniva. Průběhů DSC křivek pro aditivum FUSABOND je zobrazeno na obr. 4.21, průběhů pro aditivum STRUKTOL je zobrazeno na obr. 4.22. Porovnání teplot tání a krystalizace je graficky zobrazeno na obr. 4.23 a 4.24. Jednotlivé průběhy jsou pak zobrazeny v Příloze č. 2.



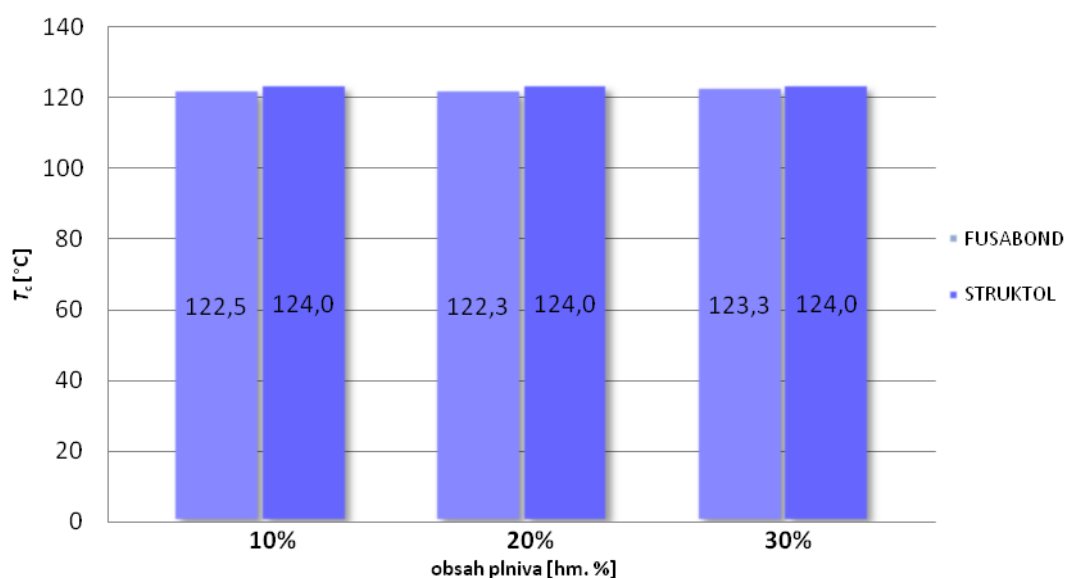
Obr. 4.21 Průběh DSC křivek s 10, 20 a 30 % obsahem α -celulózového plniva pro aditivum FUSABOND



Obr. 4.22 Průběh DSC křivek s 10, 20 a 30 % obsahem α -celulózového plniva pro aditivum STRUKTOL



Obr. 4.23 Závislost teploty tání na obsahu α -celulóзовých vláken u různých typů aditiv

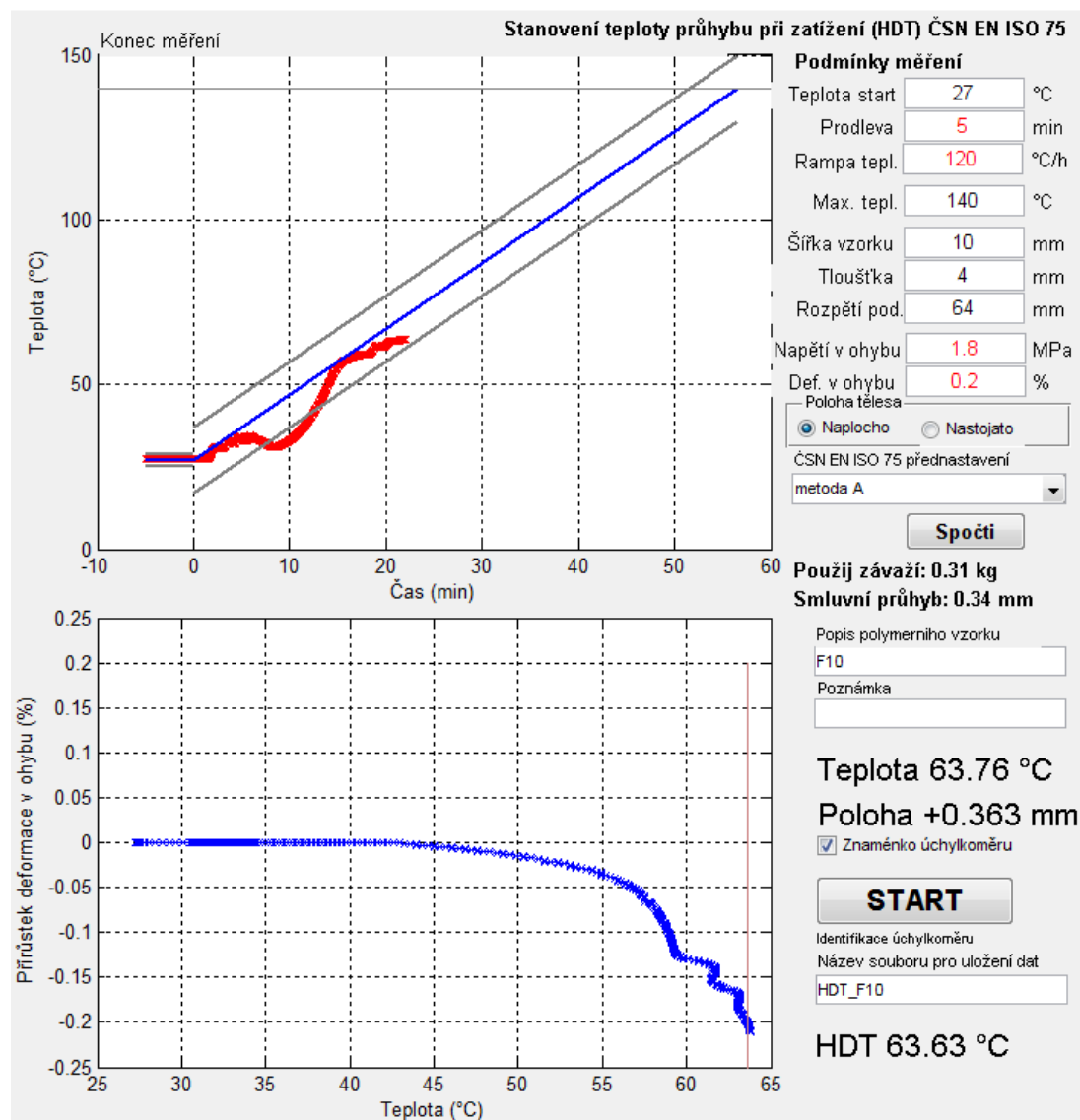


Obr. 4.24 Závislost teploty krystalizace na obsahu α -celulóзовých vláken u různých typů aditiv

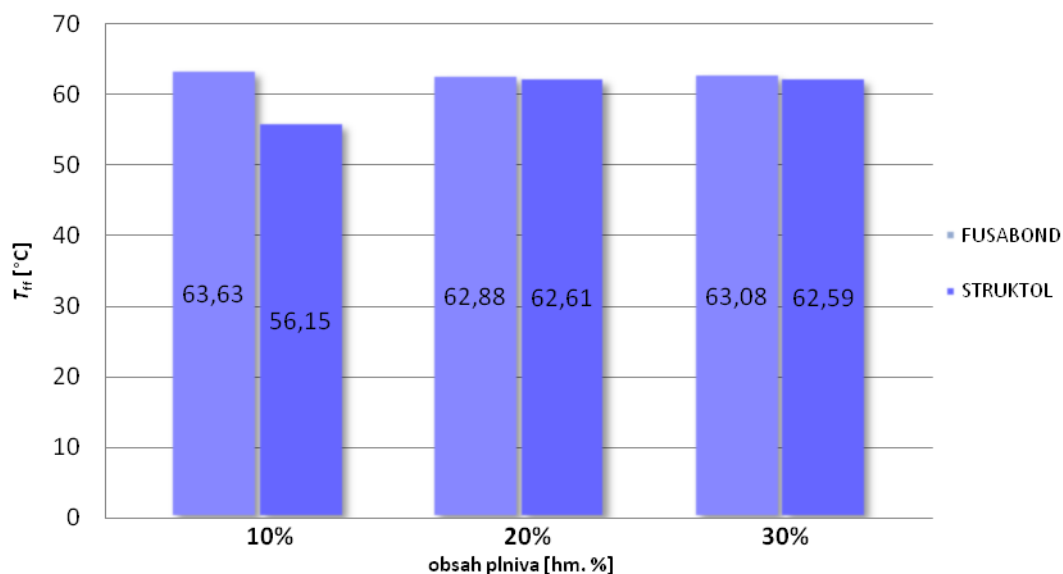
Z naměřených hodnot vyplývá, že vliv typu aditiva i procentuelní obsah α -celulóзовého plniva nemá na průběh přechodových teplot výrazný vliv.

4.7 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení (HDT)

Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení bylo obdobně jako DSC analýza provedeno pouze pro komponent s 10, 20 a 30 % obsahem α -celulóзовého plniva. Vzorový průběh HDT pro kompozit s 10 % obsahem α -celulóзовého plniva a aditivem FUSABOND je zobrazen na obr. 4.25 (ostatní jsou zobrazeny v Příloze č. 3.). Porovnání průběhů je pak zaznamenáno na obr. 4.26.



Obr. 4.25 Záznam průběhu měření teploty průhybu při zatížení v programu Matlab pro kompozit s plnivem 10 % α -celulóзовých vláken a aditivum FUSABOND



Obr. 4.26 Závislost teploty průhybu při zatížení na obsahu α -celulózových vláken u různých typů aditiv

Hodnoty získané měření průhybu při zatížení vychází téměř identicky. V průběhu měření kompozitu s 10 % obsahem α -celulózového plniv a aditivem STRUKTOL došlo pravděpodobně k chybě měření.

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo hodnocení vlastností kompozitu s polypropylenovou maticí a celulózovým plnivem. Hodnoceny byly vlastnosti kompozitu s 10, 20 a 30 % obsahem α -celulózových vláken. Dále pak byly porovnávány vlastnosti kompozitu vzhledem k typu aditiva a rozdílnému rozměru celulózových vláken.

Teoretická část se zabývá problematikou rostlinnými vlákny plněných kompozitů a jejich aplikací. Dále je pojednáno o struktuře, vlastnostech a složení celulózových vláken, metodice jejich úpravy a v neposlední řadě jejich přípravě před dalším zpracováním.

Experimentální část zahrnuje přípravu kompaundu (granulátu kompozitu), výrobu zkušebních těles vstřikováním a laboratorní měření. Měřeny byly reologické, mechanické, tepelné a fyzikální vlastnosti.

Z naměřených hodnot vyplývá, že pro pevností aplikace se více hodí aditivum FUSABOND, které vytváří pevnější vazbu mezi polymerem a plnivem. Oproti tomu aditivum STRUKTOL vykazuje mnohem lepší tokové vlastnosti a mohlo by tak být aplikačně použito například na tenkostěnné výlisky. Reologické vlastnosti závisí mimo jiné i na smykové rychlosti, proto by bylo vhodné tokové vlastnosti ověřit v praxi nebo na vysokotlakém plastometru.

S rostoucím obsahem α -celulózových vláken v matici klesá houževnatost a tekutost kompozitu. Oproti tomu rostou hodnoty mechanických vlastností, jako je modul pružnosti nebo mez pevnosti v tahu. Pro využití v praxi nelze jednoznačně doporučit určitý procentuální obsah, záleží na aplikaci výsledného dílu a požadavcích zpracovatele.

Z hlediska délky vláken vykazují lepší tokové vlastnosti a houževnatost α -celulózová vlákna. Namletá celulózová vlákna vykazují vyšší hodnoty mechanických vlastností. Pro využití jednotlivých typů celulózových vláken v praxi je pak nutné přihlídnout také k ekonomickým hlediskům. Papírenská celulóza s cenou přibližně 0,55 €/kg vychází mnohem levněji oproti α -celulóze s cenou kolem 3 €/kg.

Seznam použité literatury

- [1] *Začalo století plastů.* [online]. [cit. 24. 3. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.technik.ihned.cz> >.
- [2] *Materiálové inženýrství je nejen technická věda, ale i kus filozofie.* [online]. [cit. 14. 4. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.mmspektrum.com> >.
- [3] *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen Stand.* [online]. [cit. 16. 4. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.mhaeberl.de> >.
- [4] *World plastics consumption long term.* [online]. [cit. 24. 3. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.pardos-marketing.com> >.
- [5] *Cellulose based bio and nanocomposites – a review.* [online]. [cit. 27. 2. 2009]. Dostupný z www: < <http://www.hindawi.com> >.
- [6] *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites* [online]. New York: Springer, 2011, p. cm. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-364-2173-691.
- [7] BAREŠ, R.A.: Kompozitní materiály, SNTL, Praha 1988.
- [8] DRAHOTOVÁ, I.: *Bakalářská práce - -Biodegradovatelné kompozitní systémy s vyztužujícími přírodními vlákny – vliv typu vlákna a plnění na vybrané mechanické parametry.* Liberec: TUL. 2007. 69 s.
- [9] MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications* [online]. Editor Amar K Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T Drzal. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, xxi, 538 p. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-047-0695-081.
- [10] SPILKA, J.: *Bakalářská práce - Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující materiál polymerních systémů – vliv plnění na vybrané mechanické parametry.* Liberec: TUL. 2007. 49 s.
- [11] *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites* [online]. Editor Amar K Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T Drzal. Boca Raton: Taylor, 2005, 875 s. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-0849317415.
- [12] *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites* [online]. New York: Springer, 2011, p. cm. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-364-2173-691.
- [13] *Přírodní rostlinná vlákna.* [online]. [cit. 20. 5. 2012]. Dostupný z www: < www.kmt.tul.cz >.
- [14] *Composites reinforced with cellulose based fibres.* [online]. [cit. 20. 5. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.sciencedirect.com> >.
- [15] BELDZKI, A, V SPERBER a FARUK. *Natural and wood fibre reinforcement in polymers: structure, properties, and technical applications* [online]. Editor Amar K Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T Drzal. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, xxi, 538 p. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-1859573594.

- [16] *Thermoplastic Matrix Reinforced with Natural Fibers: A Study on Interfacial Behavior*. [online]. [cit. 21. 5. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.intechopen.com> >.
- [17] *Plastics Contribution to Climate Protection*. [online]. [cit. 22. 5. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.plasticseurope.org> >.
- [18] *Granulace*. [online]. [cit. 21. 5. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.ksp.tul.cz> >.
- [19] *Forma na vstřikování plastů*. [online]. [cit. 21. 5. 2012]. Dostupný z www: < <http://www.fsid.cvut.cz> >.
- [20] WEINLICH, P.: *Disertační práce - Rozměrové změny matric PP s nanoplňivem*. Liberec: TUL. 2008. 176 s.
- [21] <http://www.zamakmercator.pl>, 19.05.2012 (Zamak EHP)
- [23] <http://www.bmt.cz>, 19.05.2012 (Venticell)
- [23] <http://www.arburg.com>, 19.05.2012 (Arburg 270s 400-100)
- [24] ČSN EN ISO 294 - 1 (640210). *Plasty - Vstřikování zkušebních těles z termoplastů - Část 1: Obecné principy a vstřikování víceúčelových zkušebních těles a zkušebních těles tvaru pravoúhlého hranolu*. Praha: CNI Praha, 1999. 20 s.
- [25] ČSN EN ISO 527-1,2 (640604). *Plasty - Stanovení tahových vlastností*. Praha: CNI Praha, 1997. 25 s.
- [26] ČSN EN ISO 1133 (640861). *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastu*. Praha: CNI Praha, 2006. 20 s.
- [27] ČSN EN ISO 291 (640204). *Plasty - Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení*. Praha: CNI Praha, 2006. 12 s.
- [28] ČSN EN ISO 868 (640624). *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: CNI Praha, 2003. 20 s.
- [29] ČSN EN ISO 179-1 (640612). *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. Praha: CNI Praha, 2001. 16 s.
- [30] ČSN EN ISO 178 (640607). *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. Praha: CNI Praha, 2004. 23 s.
- [31] ČSN EN ISO 1183 - 1 (640111) *Plasty - Metody stanovení hustoty nelehčených plastů - Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda*. Praha: CNI Praha, 2004. 12 s.,
- [32] ČSN EN ISO 75-1. *Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení - Část 1: Obecná metoda zkoušení*. Praha: CNI Praha, 2005. 16 s.
- [33] ZELINKA, J.: *Diplomová práce - Konstrukce přípravku pro stanovení odolnosti plastů vůči vysokým teplotám*. Liberec: TUL. 2011. 82 s.



Seznam příloh

Příloha 1.....materiálový list THERMOFIL PP EO20m

Příloha 2.....průběhy DSC křivek

Příloha 3..... průběhu měření teploty průhybu při zatížení (HDT)



TECHNICAL DATA SHEET



PRODUCT CODE:	THERMOFIL PP E020M
CATEGORY:	General Engineering

DESCRIPTION :	Unfilled polypropylene. Equivalent to Sumitomo Chemical AZ864
APPROVALS :	
TYPICAL APPLICATIONS:	Door Pannels

Properties at 23°C	Test Method	Units	Value
Reinforcement Content	SPC Method	%	-
Specific Gravity (SG)	ASTM D732		0.90
Melt Flow Index (MFI)	ASTM D1256	g/10 minutes	30
Mould Shrinkage (MD)	SPC Plaque Method	1/1000	12.2
Mould Shrinkage (TD)	SPC Plaque Method	1/1000	12.8
Tensile Strength	ASTM D638M	MPa	26
Elongation at Break	ASTM D638M	%	80
Tensile Modulus	ASTM D638M	GPa	-
Flexural Strength	ASTM D790D	MPa	33
Flexural Modulus	ASTM D790M	GPa	1.3
Izod Impact (notched)	ASTM D256	J/m	100
Izod Impact (notched)@-30°C	ASTM D256	J/m	40
Heat Distortion Temperature	ASTM D648/0.46 MPa	°C	113
Heat Distortion Temperature	ASTM D648/1.81 MPa	°C	62
Dielectric Strength	IEC 243	MV/m	-
Surface Resistivity	IEC 93	Log ₁₀ Ohm	-
Volume Resistivity	IEC 93	Log ₁₀ Ohm/cm	-

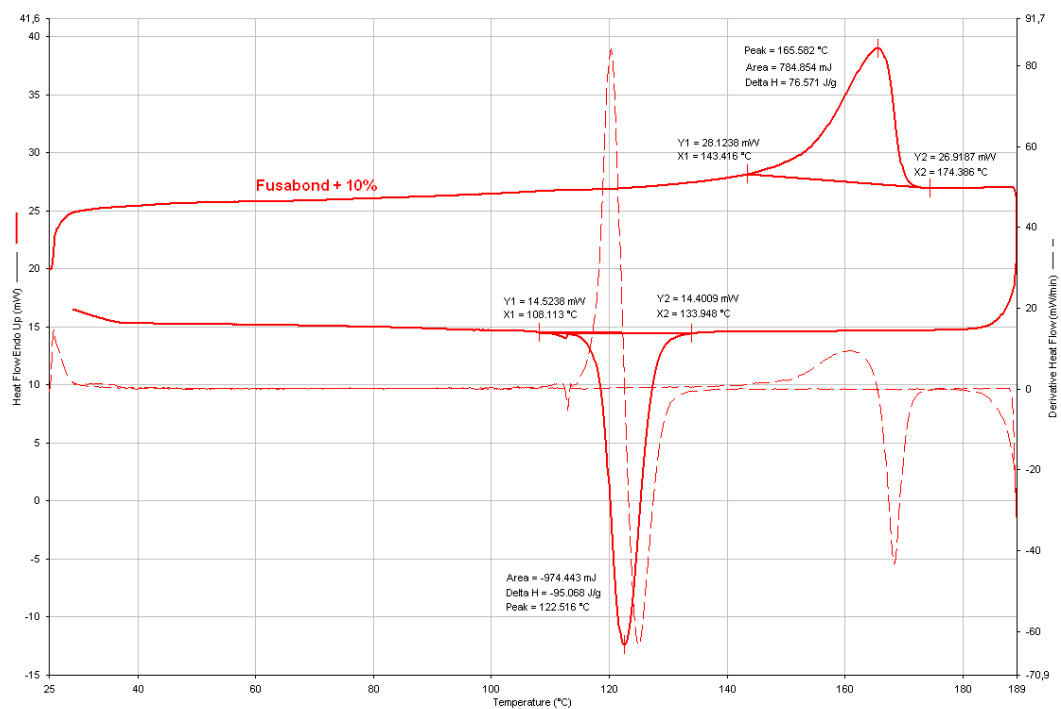
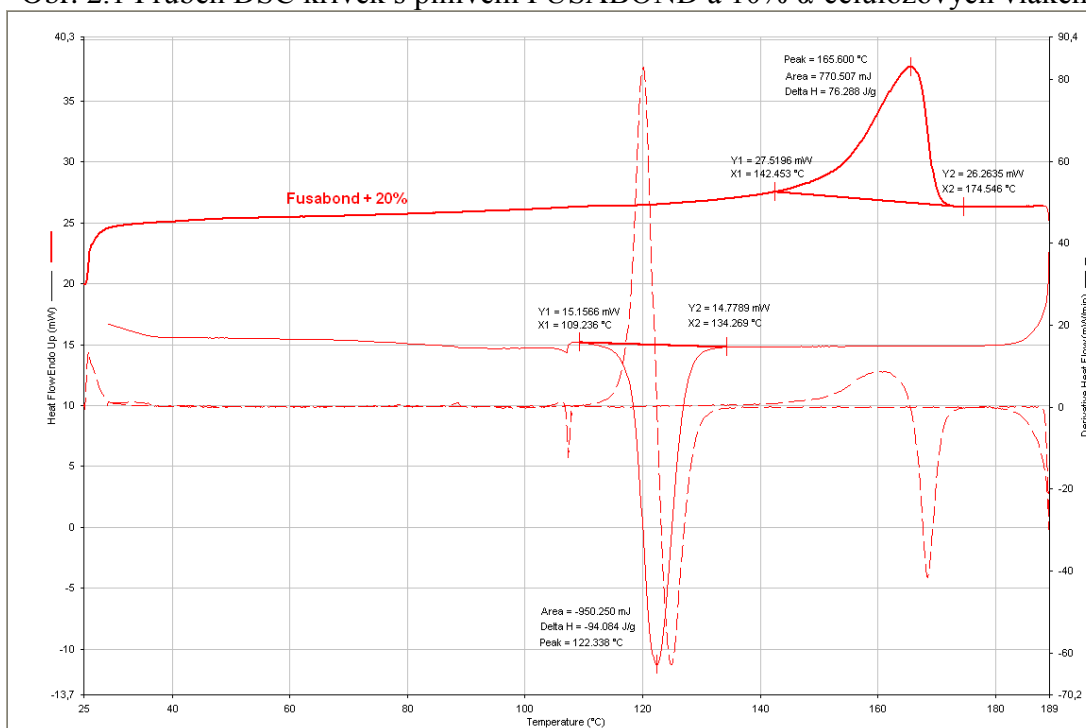


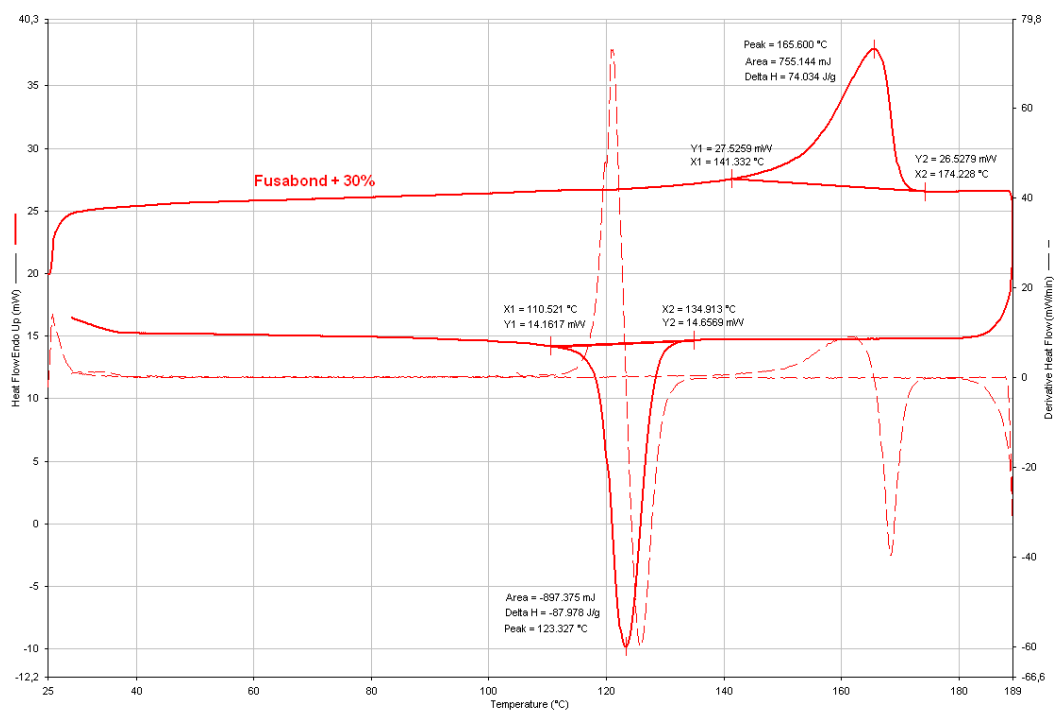
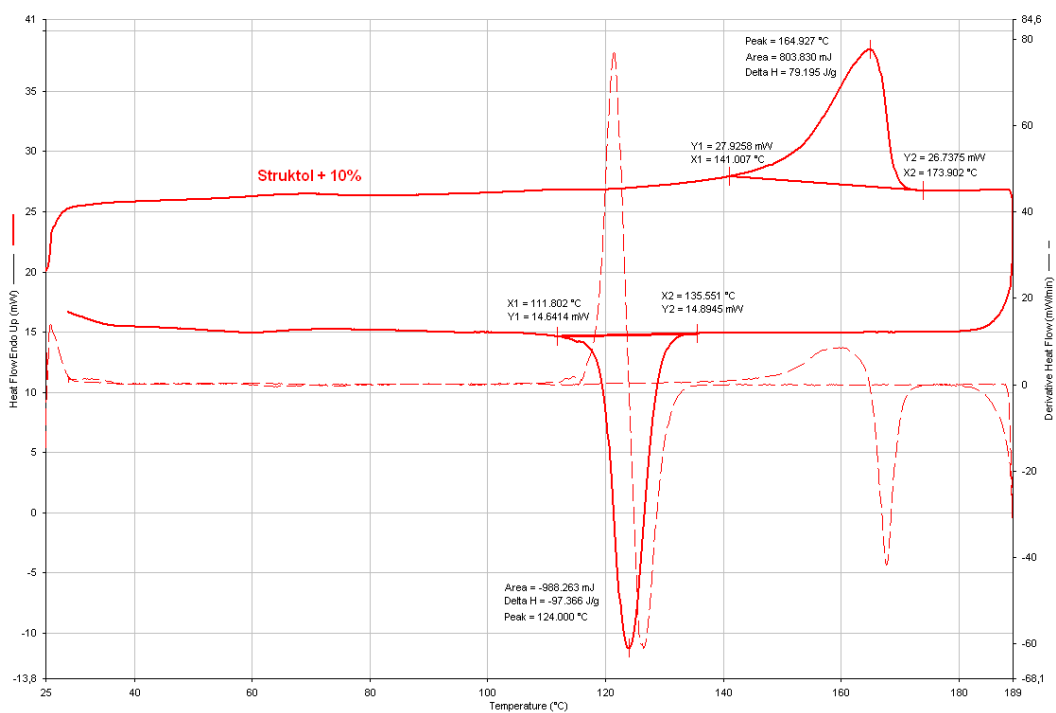
CERTIFICATE NO Q0326

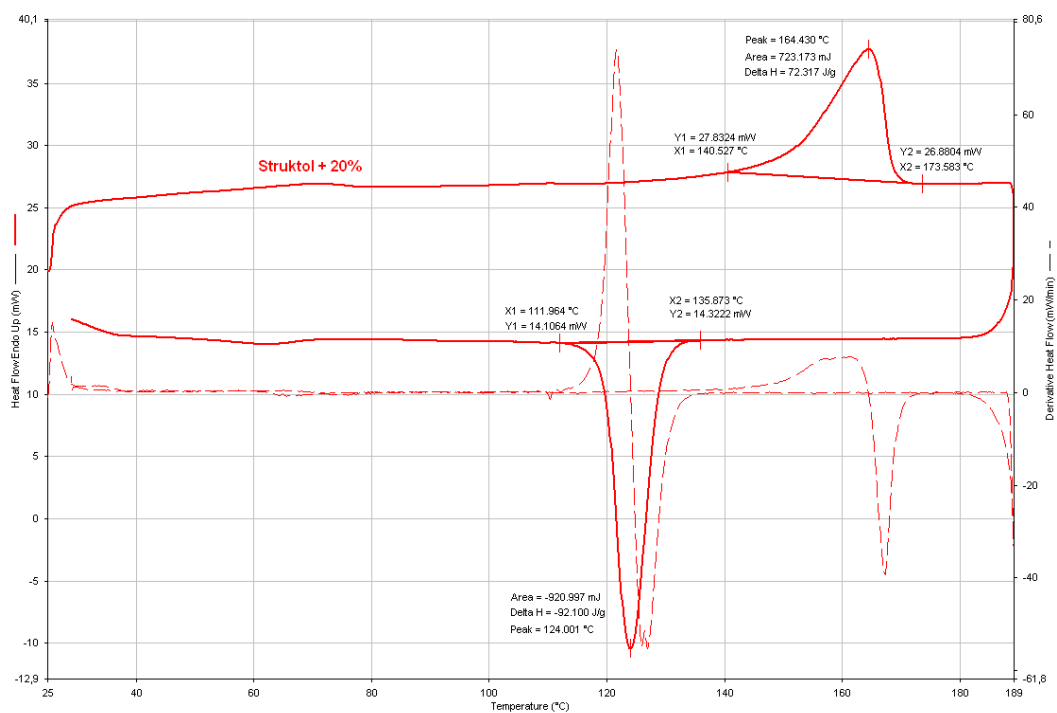
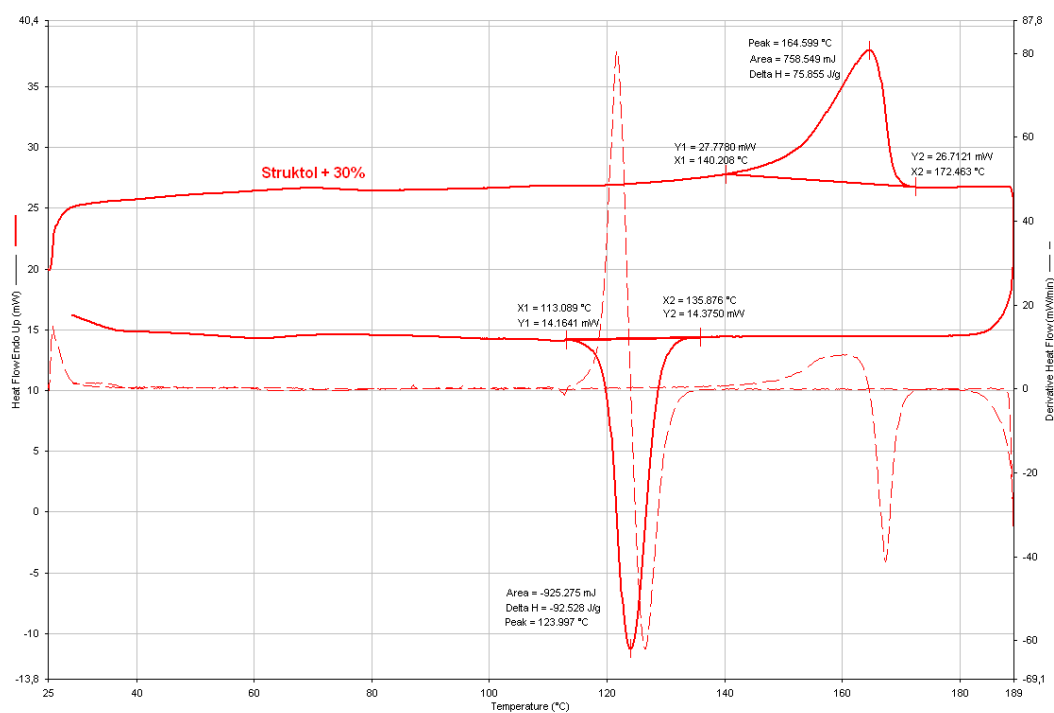
Information in this publication and otherwise supplied to users is based on our general experience and is given in good faith, but because of the many particular factors which are outside our knowledge and control and affect the use of the products, no warranty is given or to be implied with respect to such information. The property values and applications quoted are believed typical but do not constitute a specification. Users should make their own tests to determine the suitability of the information and products for any particular use. Users also assume all responsibility and liability for loss or damage arising from the processing and use of the information and products. Freedom under patents, copyright and registered designs cannot be assumed

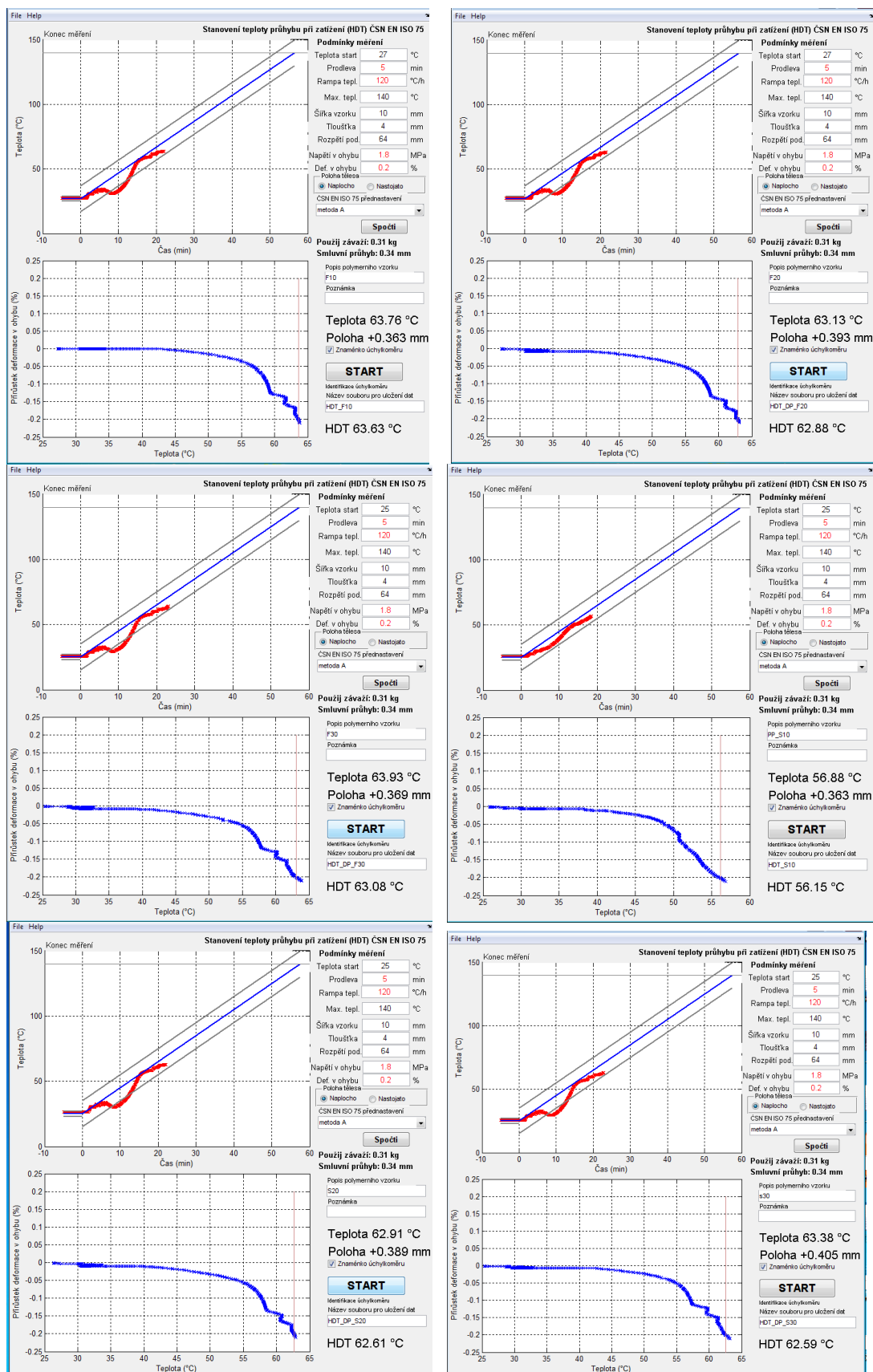
Sumika Polymer Compounds (UK) Ltd. 28, New Lane, Havant Hampshire PO9 2NQ UK
Telephone : 00 44 (0) 23 92 48 63 50 Fax 00 44 (0) 23 92 47 23 88

Registered in England No 2594313

Obr. 2.1 Průběh DSC křivek s plnivem FUSABOND a 10% α -celulózových vlákenObr. 2.2 Průběh DSC křivek s plnivem FUSABOND a 20% α -celulózových vláken

Obr. 2.3 Průběh DSC křivek s plnivem FUSABOND a 30% α -celulózových vlákenObr.2.4 Průběh DSC křivek s plnivem STRUKTOL a 10% α -celulózových vláken

Obr. 2.5 Průběh DSC křivek s plnivem STRUKTOL a 20% α -celulózových vlákenObr. 2.6 Průběh DSC křivek s plnivem STRUKTOL a 30% α -celulózových vláken



Obr. 3.1 Průběhy teploty průhybu při zatížení pro jednotlivé kompozity

Prohlášení:

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 25. května 2012

.....
Martin Borůvka

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date: 25. May 2012

.....
Martin Borůvka